



# Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres

Audrey Caumont-Potdevin

## ► To cite this version:

Audrey Caumont-Potdevin. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007. Français. NNT : 2007CLF21751 . tel-00718049

**HAL Id: tel-00718049**

**<https://theses.hal.science/tel-00718049>**

Submitted on 16 Jul 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 1751

UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES N°532

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux

par

Audrey POTDEVIN-CAUMOND

Ingénieur chimiste diplômée de l'E.N.S.C.C.F.

**Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux  
luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle  
génération de lampes propres**

Soutenue le 5 juin 2007 devant la commission d'examen composée de:

Monsieur	Michel WONG CHI MAN	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
Monsieur	Jean-Luc ADAM	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
Madame	Valérie BRIOIS	Chargée de recherche CNRS	Examinatrice
Monsieur	Jean-Pierre BOILOT	Professeur	Président
Monsieur	Rachid MAHIOU	Directeur de recherche CNRS	Examineur
Monsieur	Damien BOYER	Maître de conférences	Examineur
Madame	Geneviève CHADEYRON	Maître de conférences HDR	Directrice de thèse



Introduction générale.....	5
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	9
A Introduction .....	13
B Présentation de la problématique.....	13
C Propriétés de la matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) .....	50
D Conclusion.....	98
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation.....	103
A Synthèse par voie sol-gel de $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}:\text{RE}^{3+}$ (A= Y, Gd ou Lu ; B= Al ou Ga ; RE= Tb ou Ce) sous forme de poudres et de couches minces.....	110
B Caractérisation des matériaux élaborés par le procédé sol-gel.....	121
C Conclusion.....	203
Chapitre 3 : Propriétés optiques.....	207
A Matrice YAG dopée au terbium.....	213
B Matrice YAG dopée au cérium .....	265
C Matrice codopée au terbium et au cérium .....	282
D Conclusion.....	288
Chapitre 4 : Phénomène de vieillissement des échantillons élaborés par voie sol-gel .....	293
Conclusion générale .....	299





*Les remerciements...point final à cette aventure humaine et scientifique qu'est la thèse. Point « final » ? C'est peut-être ce côté « terminus, tout le monde descend » qui m'a poussée à mettre tant de temps à les rédiger, ces fameux remerciements ; je n'avais aucune envie que cette aventure s'arrête en si bon chemin !*

*Me voici donc au terme de ces trois années (et demie, bébé oblige) à rédiger la partie finalement la plus difficile du manuscrit : vais-je me montrer suffisamment reconnaissante envers ceux qui m'ont accompagnée lors de ce merveilleux voyage, ne vais-je pas faire l'idiotie d'oublier certains de mes compagnons de route ?*

*Procédons par ordre (la rigueur, c'est important pour une scientifique !) : j'ai choisi de commencer par la fin. Je tiens donc à remercier très vivement les membres extérieurs de mon jury qui ont dû supporter mes 5 minutes de dépassement en sus de l'interruption téléphonique d'une personne de l'assistance (je me serais bien cachée dans un trou de souris en voyant que cette personne n'était autre que mon père...) :*

- Monsieur Michel Wong Chi Man qui s'est largement éloigné de ses domaines de prédilection afin d'être rapporteur de ce travail,*
- Monsieur Jean-Luc Adam dont les compétences en processus de luminescence m'ont fait craindre les questions les plus difficiles,*
- Madame Valérie Briois qui n'a cessé, depuis notre rencontre, de porter un grand intérêt à mon travail,*
- Monsieur Jean-Pierre Boilot qui a accepté de présider le jury et qui m'accueille dorénavant au sein de son équipe dans le cadre de mon post-doctorat.*

*Je me tourne maintenant vers les nombreuses personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail de thèse :*

- Je remercierais tout d'abord M. André Hamwi, directeur du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (UMR 6002) à l'époque de mon arrivée, pour m'avoir accueillie.*
- Bien évidemment, je témoigne une profonde reconnaissance à Rachid (Mahiou ndlr.), responsable de l'équipe Matériaux pour l'Optique dans laquelle j'ai sévi lors de ces années et qui occupe également le poste de directeur de labo. Du fond du cœur, merci Rachid de m'avoir fait confiance en m'acceptant dans le cercle des sol-gellistes. Je me souviendrai longtemps de nos discussions scientifiques (merci pour tes conseils lumineux) mais aussi de notre séjour à Toulouse (vive les pauses posters !), de la « palette » et de nos rendez-vous (scientifiques !) en salle de luminescence. En plus, tu fais beaucoup rire Raphaël (mon fils ndlr.).*
- Je souhaite également remercier M. Damien Boyer qui a suivi de très près mon travail de thèse. Damien, tu as toujours été disponible quand j'avais besoin de ton aide ; j'ai beaucoup aimé co-diriger les TP de l'Ecole de Chimie avec toi, cela a donné lieu, outre le côté purement pédagogique très enrichissant, à de franches rigolades. J'en profite pour remercier ici Malou de ces coups de gueule affectueux. Comme tu l'as souligné si brillamment lors de ma soutenance Damien, nos nuits passées ensemble à Elettra en Italie resteront un grand souvenir : de vrais synchrotronistes en herbe, surtout lorsque l'alarme sonne à trois heures du matin !*
- Valérie (Briois, ndlr.), une deuxième salve de remerciements ne sera pas de trop, tant tu m'as aidée à avancer dans le labyrinthe tortueux de l'absorption X. A tes côtés j'ai beaucoup appris, ton*

*enthousiasme est si communicatif qu'on en redemande, jusqu'au bout de la nuit. Grâce à toi, je suis presque autonome, à moi de m'exercer maintenant ! Merci aussi pour ta patience, pour ta présence à Elettra (riche idée que les jus d'oranges frais à 2 heures du matin ou le petit tour à la « gelateria » à l'heure du goûter !) et pour nous avoir fait connaître Celso Santilli, grâce auquel ce travail de thèse a été enrichi d'études SAXS. Merci à vous deux pour votre disponibilité et vos bonnes idées. J'espère que ces collaborations entamées lors de ma thèse auront longue vie !*

- *Je tiens également à remercier les personnes du LMI dont les compétences ont été mises en œuvre pour agrémenter ce travail d'études complètes, personnes qui n'ont pas compté leur temps pour m'aider : Fabrice Leroux pour la partie XAFS et RMN des poudres, Marc Dubois pour l'étude RPE, Joël Cellier pour la diffraction des rayons X en température. Un grand merci aussi et un bon courage à Nathalie Gaillard-Caperaa qui a repris le flambeau d'une partie de mes manipes.*

- *D'autres personnes, extérieures au LMI ont également apporté leur pierre à l'édifice et je les en remercie grandement : dans le désordre, je citerai Bruno Combourieu pour une étude RMN prospective sur les solutions d'alcoxydes, Anne-Marie Gélinaud pour les clichés MEB (merci aussi pour ces séances vite passées grâce à nos bavardages), Freddy Benard pour les images AFM, Olivier Marty pour l'étude MET, Grégory Stryganyuk et Bruno Caillier pour les études VUV. Enfin, je garde une pensée émue pour Jacques Mugnier, qui m'a fait profiter de son expérience concernant les guides d'ondes et a accepté de réaliser l'étude M-lines sur mes échantillons.*

- *Je souhaitais terminer cette liste de remerciements par la personne sans laquelle je n'aurais pas pu goûter à cette merveilleuse aventure, ma directrice de thèse, Geneviève Chadeyron. Geneviève, les mots me manquent pour te dire à quel point j'ai apprécié ces trois années grâce à toi. Ta bonne humeur, ton dynamisme, tes conseils avisés, nos discussions, scientifiques ou pas, ont été autant de petites choses glanées le long du voyage qui ont largement participé à mon épanouissement en tant que jeune chercheuse. Merci aussi pour ton soutien de tous les instants, pour tes encouragements, au moment où j'aurais pu douter de tout, pour ton calme lors de la phase de rédaction, merci pour tout cela, et j'en oublie sans doute.*

*La thèse n'aurait pas été ce si joli voyage sans les moments de détente auprès de mes collègues, thésards ou permanents. J'espère que chacun trouvera sa place dans ces quelques lignes comme il a trouvé sa place dans ma mémoire :*

- *je n'oublie pas ceux qui sont partis avant moi et avec qui j'ai partagé de bons moments (soirées, matchs de squash, shopping...) : Céline partie surfer sur d'autres vagues, Erwan qui s'est mis à l'allemand, Fadel et son calme légendaire, Samir et son merveilleux couscous, Stéphanie et son goût pour la mode, Elise et son courage, le grand Rachid et sa bienveillance, Stana, ses cours de tchèque et sa gentillesse, Christelle, Farida... et enfin Laetitia que je retrouve avec plaisir en post-doc.*

- *pour ceux qui sont restés, vous me pardonnerez si je vous classe en deux catégories (j'ai promis à mes derniers collègues de bureau des remerciements « spéciaux ») :*

- *Nathalie, Katia, Malika, Sylvie merci pour toutes nos conversations (certaines que l'on pourrait qualifier de bavardages on peut le dire) ; tonton Axel, ta zen-attitude va me*

*manquer, Sophie, merci pour les danses africaines (lol) et nos longues discussions, bonne route pour la suite, nous nous reverrons sans doute. Merci aussi à Philippe, toujours d'humeur égale et toujours prêt à m'aider lors de mes soucis en luminescence lorsque Rachid n'était pas là. Merci enfin à Eric T. et son humour décalé et à Laurent avec lequel j'ai pu converser culture (littéraire entre autres).*

*o mes chers collègues de bureau :Wei, Séverine et Hadrien merci pour tous ces moments agréables, pour nos fous-rires et nos silences MSN. Grâce à vous (et à la sérénité de Geneviève), la période de rédaction a presque été trop courte. En particulier, merci Wei pour tes cours de chinois (wo lai zi fa guo). Séverine, je suis fière que tu deviennes thésarde, je suppose que c'est grâce à tes encadrants de Master I – et II – (non, je ne me jette pas de fleurs), longue route à toi ! Hadrien, je finis par le meilleur, n'est-ce pas ? Merci pour nos nombreux échanges scientifiques (!), pour ta bonne humeur et ton humour. Tu me dois toujours une partie de squash d'ailleurs !*

*• grâce à cette thèse et à l'un de mes déplacements (nombreux, merci Rachid !), j'ai également pu rencontrer Pauline, mon amie de cœur qui sait à quel point un encadrement de qualité lors d'une thèse fait la différence. Merci pour ton soutien indéfectible.*

*C'est avec beaucoup de regrets que j'ai dû me résoudre à partir et à voguer vers d'autres horizons (d'ailleurs j'ai encore les clés de mon bureau !!). Un dernier merci ne sera pas de trop.*

*Enfin, je souhaiterais témoigner ma profonde gratitude envers ma famille sans laquelle je ne serai pas docteur en chimie.*

*Merci à mes parents de m'avoir toujours encouragée dans mes choix et félicitée de ma réussite. Merci Alexandre de m'avoir montré le chemin à suivre en choisissant toi-même des études d'ingénierie.*

*Merci Anthony : sans toi, je serai sans doute partie de Clermont-Ferrand depuis longtemps, passant à côté de cette expérience inoubliable. Du fond du cœur, merci pour ton aide, ta présence, ta patience, ton soutien, même dans les moments difficiles...*

*Votre fierté est une grande récompense.*



## Introduction générale

L'éclairage évolue aujourd'hui sous l'influence de plusieurs tendances très fortes : progrès technologiques, réglementation liée à l'environnement et aux économies d'énergie, volonté d'amélioration du cadre de vie et de la sécurité. Ces contraintes présentent l'avantage d'être particulièrement stimulantes pour l'innovation et la recherche. C'est pour cette raison que l'on assiste depuis plusieurs années à un renouveau important dans ce domaine d'activité traditionnel ; le matériel évolue, les conceptions aussi, avec de plus en plus la nécessité d'une vision globale.

Ainsi, les nouvelles normes environnementales liées aux métaux lourds, et en particulier au mercure présent dans un grand nombre de lampes à décharge destinées à des usages grand public, font partie des contraintes auxquelles ce milieu est confronté. Le mercure est un composé toxique pour l'Homme et l'Environnement, non dégradable dans le temps ; il est classé parmi les lixiviats toxiques, susceptibles de se retrouver dans le sol et dans l'eau et de perturber de ce fait l'écosystème.

Depuis une vingtaine d'années, des progrès et des efforts importants ont été réalisés afin de limiter l'usage de mercure dans les lampes, auxquels s'ajoute la mise en place de filières de recyclage complet des lampes fluorescentes en fin de vie. Néanmoins, face à une législation de plus en plus sévère, les acteurs du monde de l'éclairage sont contraints de se préoccuper du développement de solutions de substitution respectueuses de l'environnement. Ainsi plusieurs solutions sont envisagées afin de répondre à ces problématiques. Deux d'entre elles semblent émerger de la recherche se déroulant autour du milieu très concurrentiel de l'éclairage :

- L'une basée sur la combinaison de diodes UV ou bleues pompant des luminophores déposés à leur surface.
- L'autre basée sur le remplacement du mercure dans les systèmes fluorescents par un autre gaz tel que le xénon ou un mélange xénon-néon sur la base des progrès technologiques réalisés pour les panneaux à plasma.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette optique où des systèmes d'éclairage nouveaux, combinant des sources d'excitation « propres » (plasma ou DEL) et des luminophores, sont explorés.

Les luminophores potentiellement candidats dans ce type d'applications doivent répondre à un certain nombre de propriétés physico-chimiques, colorimétriques et photométriques qui devront être adaptées. L'intensité lumineuse fournie par ces luminophores sous des excitations spécifiques représente également un critère important qu'il ne faudra pas oublier de prendre en compte. Il convient

donc de réaliser en premier lieu un choix judicieux du matériau à utiliser, ce dernier étant constitué d'une matrice hôte et d'un centre actif, généralement un ion de terre-rare. L'optimisation du rendement lumineux de ces composés est ensuite nécessaire ; elle passe notamment par le contrôle et la maîtrise d'un certain nombre de paramètres dont la morphologie et la mise en forme font partie, paramètres qui peuvent être modulés en jouant sur les protocoles de synthèse mis en œuvre.

Des travaux antérieurs ont montré que la matrice  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG), lorsqu'elle est dopée par des ions de terre-rare, répondait favorablement aux conditions requises pour être utilisée dans ce type d'applications. Elle est en effet bien connue pour ses excellentes propriétés physico-chimiques telles que des résistances mécanique et thermique élevées ainsi qu'une bonne conductivité. De plus, c'est une matrice directement excitable par des plasmas (excitation dans le domaine de l'ultraviolet du vide à des longueurs d'onde inférieures à 200 nm). Notons également que la matrice  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  constitue le luminophore le plus utilisé dans les DELs blanches combinant l'émission d'une DEL bleue avec l'utilisation d'un matériau luminescent. Ces caractéristiques ont motivé l'orientation de nos travaux vers la synthèse de ces matrices aluminates.

Ces dernières sont généralement élaborées classiquement à haute température par des techniques de céramisation. Les préoccupations dans le cadre de cette étude résidant notamment dans l'optimisation des performances optiques des matériaux étudiés, nous nous sommes intéressés au développement de ces composés par une voie de synthèse par chimie douce : le procédé sol-gel. Le passage par un état sol homogène à l'échelle moléculaire et dont l'architecture peut être ajustée par l'ajout d'agents chélatants et/ou polydispersants permet de maîtriser la mise en forme et les propriétés macroscopiques du matériau final ; ceci montre clairement l'intérêt et les avantages d'un tel procédé vis-à-vis des voies de synthèse classiques de type voie solide.

Comme nous le verrons au cours de ce mémoire, la voie sol-gel a permis de synthétiser plusieurs types de grenats dont les matrices  $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  sur lesquelles notre choix s'est porté. Un protocole de synthèse permettant d'élaborer ces matrices pures aussi bien sous forme de poudres que de films minces a été mis au point. L'influence de l'ajout d'un modificateur chimique (l'acétylacétone) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de ces composés a été largement étudiée à chaque étape de la synthèse, dans le but de mieux appréhender les mécanismes du procédé sol-gel qui régissent les propriétés physico-chimiques et optiques du matériau final.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré dans un premier temps à la présentation détaillée de la problématique liée à la présence de mercure dans les générations de lampes actuelles. Les propriétés physico-chimiques de la matrice YAG dopée par les ions  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$  sont ensuite rappelées, ainsi que les différents modes de synthèse rencontrés dans la littérature pour sa préparation.

Enfin, les processus mis en jeu lors du procédé sol-gel sont décrits, ainsi que les techniques d'élaboration des films minces.

Le second chapitre de ce manuscrit est dédié à l'élaboration ainsi qu'aux caractérisations structurale et morphologique des matrices YAG,  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (YGG) ou encore  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG) dopées ou non par les ions  $\text{Tb}^{3+}$  et/ou  $\text{Ce}^{3+}$ . Les techniques de caractérisation classiques ont été utilisées : diffraction des rayons X, spectroscopies infrarouge, Raman, Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ou encore analyses thermiques. D'autre part, la caractérisation des intermédiaires réactionnels amorphes rencontrés au cours du procédé de synthèse (sols, poudres amorphes...) a nécessité le recours aux grands instruments ; ainsi les techniques de diffusion des rayons X aux petits angles et d'absorption des rayons X ont été employées afin de mieux appréhender les mécanismes induits par la transition sol-gel.

Au cours du chapitre 3, les caractéristiques optiques de ces différentes matrices sont présentées : spectres d'émission, d'excitation, déclin de la fluorescence, rendements... Ces propriétés optiques ont été étudiées pour les différents intermédiaires réactionnels rencontrés au cours de la synthèse : sols, xérogels, poudres amorphes et cristallisées, films minces. L'influence de l'ajout d'un modificateur chimique sur ces propriétés est également présentée. Une attention particulière a été prise pour montrer que nos matériaux sont des candidats prometteurs en tant que luminophores dans une nouvelle génération de lampes propres.

En fin de manuscrit, un chapitre très court relate quelques résultats préliminaires concernant un phénomène de vieillissement des échantillons et ses conséquences sur leurs propriétés optiques.

La synthèse des résultats sera faite dans la conclusion générale où les couples sources d'excitation/luminophores les plus intéressants seront dégagés. Les perspectives offertes par cette étude seront également exposées.





# Chapitre 1 : Etude bibliographique

## Table des matières

A	Introduction .....	13
B	Présentation de la problématique.....	13
B.1	Préambule.....	13
B.2	Vers une nouvelle génération de lampes propres '.....	14
B.2.1	Les lampes à incandescence .....	14
B.2.2	Les lampes à décharge.....	15
B.2.3	Synoptique .....	19
B.2.4	La problématique du mercure.....	22
B.2.5	Les solutions de substitution.....	25
B.3	Les dispositifs de visualisation.....	44
B.3.1	Les écrans à plasma .....	44
B.3.2	L'imagerie médicale .....	48
C	Propriétés de la matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG).....	50
C.1	Structure et propriétés physiques.....	51
C.1.1	Introduction .....	51
C.1.2	Structure.....	52
C.1.3	Propriétés physiques.....	58
C.1.4	Domaines d'applications de la matrice YAG .....	66
C.2	Voies de synthèse .....	70
C.2.1	Elaboration de cristaux .....	70
C.2.2	Procédés classiques de céramisation.....	71
C.2.3	Procédés par chimie douce.....	72
C.3	Le procédé sol-gel .....	79
C.3.1	Généralités .....	79
C.3.2	Une étape clé : l'élaboration du sol .....	86
C.3.3	Elaboration des films minces.....	88
C.3.4	Avantages du procédé sol-gel .....	94
C.3.5	Elaboration de la matrice YAG par procédé sol-gel .....	95
C.4	Autres matrices .....	97
D	Conclusion.....	98

## Table des figures

Figure 1-1 : Schéma d'une lampe classique à incandescence .....	14
Figure 1-2 : Principe de fonctionnement d'un tube fluorescent et spectre de la lumière émise.....	17
Figure 1-3 : Buvard publicitaire datant des années 50 représentant un tube fluorescent .....	18
Figure 1-4 : Lampe fluorescente compacte .....	18
Figure 1-5 : Classification générale des principales lampes .....	20
Figure 1-6 : Amélioration de l'efficacité lumineuse des divers types de lampes.....	20
Figure 1-7 : Caractéristiques des principales sources d'éclairage.....	21
Figure 1-8 : Evolution de la quantité de mercure contenue dans les lampes fluorescentes depuis 1972 .....	23
Figure 1-9 : Spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe.....	26
Figure 1-10 : Représentation de la lampe plane commercialisée par Osram sous le nom de Planon® .....	27
Figure 1-11 : Principe de fonctionnement de la lampe plane Planon®.....	27
Figure 1-12 : (a)Schéma de constitution d'une DEL classique avec boîtier hémisphérique en résine époxy ; (b) DEL avec encapsulant cylindrique ou rectangulaire.....	30
Figure 1-13 : Vue en coupe d'une puce semi conductrice présente dans une DEL. La couche de type P possède un excès de trous ( $\Rightarrow$ déficit d'électrons) tandis que la couche de type N possède un excès d'électrons.....	30
Figure 1-14 : Vue en coupe d'une DEL de la gamme Luxeon® de Philips Lumileds.....	33
Figure 1-15 : Ampoules à DELs .....	33
Figure 1-16 : Solutions possibles pour obtenir une lumière blanche à partir de DEL(s) .....	36
Figure 1-17 : Association de DELs de couleurs pour obtenir une lumière blanche.....	37
Figure 1-18 : Spectres d'émission schématisant l'association d'une DEL (bleue ou UV) et de matériaux luminescents afin d'obtenir une lumière blanche.....	37
Figure 1-19 : Schéma de fonctionnement d'une diode blanche .....	38
Figure 1-20 : Photographie d'une diode blanche réalisée à partir d'une diode bleue et de YAG :Ce .....	39
Figure 1-21 : Spectre d'émission d'une diode blanche commerciale classique basée sur la combinaison d'une diode bleue et du matériau luminescent YAG :Ce.....	39
Figure 1-22 : (a) Vue en coupe d'une DEL blanche réalisée en déposant une goutte de solution d'encapsulant contenant le luminophore sur la puce de la diode bleue ; (b) Vue en coupe d'une DEL blanche réalisée en déposant un revêtement uniforme et homogène du matériau luminescent directement sur la puce assemblée en « flip-chip » contre le support ; (c) Variation de la température de couleur de la lumière observée en fonction de l'angle de point de vue pour les DELs présentées en (a) et (b).....	40
Figure 1-23 : Schéma de la structure d'un panneau à plasma .....	45
Figure 1-24 : Vue en coupe d'un pixel constitué de trois cellules contenant chacune un luminophore émettant l'une des trois couleurs primaires. Spectres d'émission caractéristiques des rayonnements émis par ces luminophores après décharge dans le domaine de l'ultraviolet du vide (VUV) .....	46
Figure 1-25 : Image radiographique de la main de Mme Röntgen prise en 1895 On distingue bien l'alliance à l'annulaire .....	48
Figure 1-26 : Diagramme binaire du système $Y_2O_3-Al_2O_3$ .....	51
Figure 1-27 : Schéma d'une maille cubique de YAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : (a) site octaédrique, (c) site dodécaédrique et (d) site tétraédrique.....	53

Figure 1-28 : Polyèdres de coordination présents au sein de la matrice YAG .....	54
Figure 1-29 : Evolution de la distribution des ions aluminium dans les sites octaédrique et tétraédrique en fonction de la température de calcination.....	55
Figure 1-30 : Diagramme d'énergie de l'ion $Tb^{3+}$ dans la matrice YAG et principaux processus de luminescence .....	59
Figure 1-31 : Diagramme schématique illustrant la luminescence et le phénomène de relaxation croisée de l'ion $Tb^{3+}$ dans la matrice $Y_3Al_5O_{12}$ .....	60
Figure 1-32 : Diagramme schématique représentant les niveaux d'énergie ainsi que la structure de bande d'un monocristal YAG : $Ce^{3+}$ .....	61
Figure 1-33 : Schéma représentant le transfert d'énergie entre un ion $Ce^{3+}$ et un ion $Tb^{3+}$ au sein d'une matrice $LaPO_4$ codopée excitée par un rayonnement UV.....	63
Figure 1-34 : (a) Diagramme d'énergie schématique des ions $Tb^{3+}$ et $Ce^{3+}$ dans un cristal de YAG ; (b) Spectre d'absorption du $Ce^{3+}$ et spectre d'émission du $Tb^{3+}$ dans le YAG.....	64
Figure 1-35 : Diagrammes des coordonnées de configuration du $Ce^{3+}$ (a) and $Tb^{3+}$ (b) .....	66
Figure 1-36 : Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel.....	80
Figure 1-37 : Dispositif expérimental utilisé pour la technique de dépôt par « dip-coating ».....	90
Figure 1-38 : Processus de formation d'un film par trempage-retrait .....	91
Figure 1-39 : Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par pulvérisation (spray) .....	93

## Table des tableaux

Tableau 1-1 : Luminophores couramment utilisés pour les lampes trichromatiques.....	17
Tableau 1-2 : Caractéristiques des principales sources de lumière.....	21
Tableau 1-3 : Quantité de mercure contenue dans les lampes à décharge vendues sur le marché français en 1995.....	21
Tableau 1-4 : Quantité de mercure contenue dans quelques tubes fluorescents en 2002.....	23
Tableau 1-5 : Méthodes d'obtention d'une lumière blanche à partir de DELs et matériaux utilisés.....	42
Tableau 1-6 : Caractéristiques techniques des principales sources d'éclairage» (Mlm : mégalumens).....	43
Tableau 1-7 : Données cristallographiques concernant la matrice YAG.....	53
Tableau 1-8 : Caractéristiques des sites atomiques de la matrice $Y_3Al_5O_{12}$ .....	55
Tableau 1-9 : Distances oxygène-oxygène au sein de matrices grenats.....	56
Tableau 1-10 : Distances interatomiques cation-anion (anion=O) au sein de matrices grenats.....	57
Tableau 1-11 : Caractéristiques des principales voies de synthèse de la matrice YAG rapportées dans la littérature (hors sol-gel).....	78
Tableau 1-12 : Paramètres influençant le processus de polymérisation sol-gel.....	84

## A Introduction

Dans cette première partie, les dispositifs d'éclairage les plus couramment rencontrés sur le marché seront brièvement présentés. Nous nous intéresserons aux avantages et inconvénients de chaque type de lampe, une place plus importante étant accordée aux lampes fluorescentes. Nous verrons ensuite quelles sont les solutions envisagées afin de remédier au problème principal de ces sources d'éclairage : la présence de mercure, élément toxique pour l'Homme et l'Environnement. Les solutions de substitution envisagées pour le développement de systèmes d'éclairage écologiques seront présentées. Nous focaliserons notre attention sur les dispositifs utilisant des sources d'excitation plasma ou diodes électroluminescentes.

De par ses propriétés physico-chimiques et optiques, la matrice  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) répond, lorsqu'elle est activée par des ions de terres rares, aux conditions requises pour être une candidate potentielle en tant que luminophore dans de tels systèmes. Aussi, une large partie de ce chapitre lui sera-t-elle consacrée.

## B Présentation de la problématique

Avant de présenter les dispositifs d'éclairage les plus couramment utilisés, il convient de définir quelques termes les caractérisant.

### B.1 Préambule

La qualité d'une source lumineuse est déterminée par plusieurs critères parmi lesquels nous pouvons citer :

- L'efficacité (ou rendement) lumineuse exprimée en lumens par Watt (lm/W) : elle doit être maximale.
- Le rendu des couleurs dont l'indice (IRC) doit être le plus proche possible de celui de la lumière du jour fixé à 100.
- La température de la couleur émise : exprimée en degrés Kelvin (K), elle correspond à la gamme de couleur que produit la lampe. Par exemple, la température de la lumière du jour est de l'ordre de 4500K ; on la considère comme une lumière neutre.

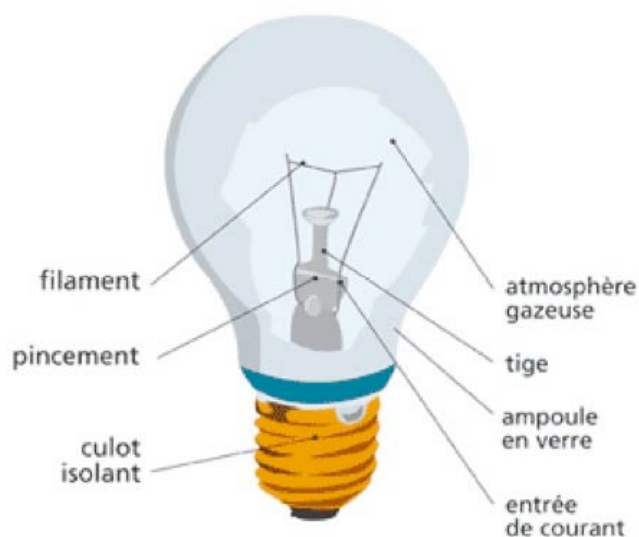
Parmi ces 3 critères, on associe souvent IRC et température de couleur pour apprécier l'aspect et la qualité d'une lumière. Le rendement, quant à lui, nous indique si la source d'éclairage est une source économique ou non. Ces notions sont détaillées dans le glossaire présent en Annexes.

## B.2 Vers une nouvelle génération de lampes propres <sup>1,2</sup>

La flamme fut jusqu'à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle le seul moyen pour l'Homme de s'éclairer. C'est en 1849 qu'apparaissent les premières lampes à incandescence mais il faudra attendre 1879 et Thomas Edison pour voir apparaître la première « lampe électrique ». Ce terme attribué initialement aux lampes à incandescence, s'est ensuite généralisé à tout système protégé par une enveloppe de verre et destiné à transformer l'énergie électrique en lumière. Cette conversion fait aujourd'hui appel à de nombreux phénomènes parmi lesquels on peut citer : l'incandescence, la fluorescence ou encore l'électroluminescence.

### B.2.1 Les lampes à incandescence

Les premières lampes électriques, développées au XIX<sup>ème</sup> siècle étaient basées sur le phénomène d'incandescence. Leur principe est simple et a peu évolué depuis un siècle et demi : un filament résistant de tungstène est porté à incandescence par effet Joule, produisant ainsi de la lumière. Ce filament est protégé par une ampoule de verre remplie de gaz inertes (mélange azote/argon) destinée à éviter la destruction rapide du filament par combustion et la sublimation du tungstène (voir figure 1-1).



**Figure 1-1 :** Schéma d'une lampe classique à incandescence

Ce procédé a par la suite été amélioré par l'introduction de gaz halogénés (iode, bromure de méthyle ou dibromure de méthylène) à haute pression au sein de l'ampoule (E. G. Zubler, 1959). Ces gaz limitent la sublimation du filament de tungstène, permettant de doubler la durée de vie de la lampe tout en la faisant fonctionner à plus haute température, ce qui produit une lumière plus en adéquation

---

<sup>1</sup> B. Valeur, *Lumière et Luminescence : ces phénomènes lumineux qui nous entourent*, Editions Belin – Pour la Science, Paris, 2005.

<sup>2</sup> fr.wikipedia.org

avec la vision humaine. Par conséquent, ces lampes présentent une efficacité lumineuse environ 30% supérieure à celles des ampoules classiques (15 à 25 lm/W contre 10 à 15 lm/W).

Ces lampes sont très utilisées dans le domaine de l'automobile et de la motocyclette et ont fait leur entrée depuis quelques années dans les foyers notamment dans les lampes de bureau ou sous l'appellation « lampe halogène ».

Notons également le développement, depuis 2004, d'un nouveau type de lampe à incandescence au sein desquelles le filament de tungstène a été remplacé par des nanotubes de carbone. Leur commercialisation serait envisagée dès 2009<sup>2</sup>.

Les lampes à incandescence classiques et les lampes halogènes possèdent un indice de rendu de couleur (IRC) très proche de celui de la lumière du jour ( $IRC \geq 95$ ) et sont relativement bon marché, ce qui constitue leurs principaux avantages. Cependant, elles présentent comme inconvénient majeur de convertir seulement une très faible quantité d'énergie électrique en lumière (environ 5% !), le reste servant à chauffer le filament. D'autre part, elles sont caractérisées par une durée de vie relativement courte, étant donné le choc thermique auquel est soumis le filament à chaque allumage de la lampe.

C'est pour cette raison que d'autres types de lampes électriques ont été développés, parmi lesquels les lampes à décharge, basées sur le phénomène d'électroluminescence.

### **B.2.2 Les lampes à décharge**

Une lampe à décharge est une lampe électrique constituée d'un tube (ou d'une ampoule) en verre rempli de gaz ou de vapeur métallique, sous haute ou basse pression, au travers duquel on fait passer le courant électrique, conduisant à la production de photons et donc de lumière. Expérimentées dès 1869 par Edmond Becquerel, elles regroupent les lampes à vapeur de sodium ou de mercure et les lampes aux halogénures métalliques.

#### **B.2.2.a) Les lampes à vapeur de sodium**

Les lampes à vapeur de sodium, qui peuvent être basse ou haute pression, présentent la meilleure efficacité lumineuse du marché (entre 80 et 150 lm/W pour les lampes haute pression et jusqu'à 200 lm/W pour les basse pression). Néanmoins, les lampes à vapeur de sodium basse pression présentent un très mauvais rendu des couleurs ( $IRC=20$ ) avec un rayonnement quasi monochromatique jaune-orangé, ainsi que des dimensions assez larges ce qui limite leurs applications à l'éclairage des voies publiques. Le mélange gazeux contenu dans les lampes à vapeur de sodium basse pression est un mélange néon(99%)/argon(1%) auquel a été ajoutée une petite quantité de sodium. Pour accroître leur IRC, il a été envisagé très tôt d'augmenter leur pression de vapeur de sodium. Le mélange de gaz contenu dans le tube à décharge a alors été remplacé par du xénon auquel, outre le sodium, une petite



quantité de mercure a été ajoutée. L'IRC étant toujours médiocre (de l'ordre de 25), d'autres lampes à vapeur de sodium présentant une température et une pression de vapeur toujours plus importantes ont vu le jour dans les années 80. Elles ont permis d'atteindre un IRC de l'ordre de 80 au détriment de leur durée de vie et de leur flux lumineux. Ces dernières lampes, qualifiées de « lampes à sodium blanches » sont généralement utilisées pour l'éclairage commercial.

### B.2.2.b) Les lampes à vapeur de mercure

La deuxième grande catégorie de lampes à décharge correspond aux lampes à vapeur de mercure que l'on peut classer en deux groupes: les lampes à basse pression (ou lampes fluorescentes) et celles à haute pression. Elles mettent à la fois en œuvre l'électroluminescence et la photoluminescence (fluorescence). L'idée d'employer la fluorescence pour l'éclairage remonte à 1857, année où Edmond Becquerel eut l'idée de recouvrir l'intérieur des tubes à décharge avec différentes poudres fluorescentes. Ces premières lampes ne trouveront cependant pas d'application pratique du fait de leurs intensités lumineuses insuffisantes.

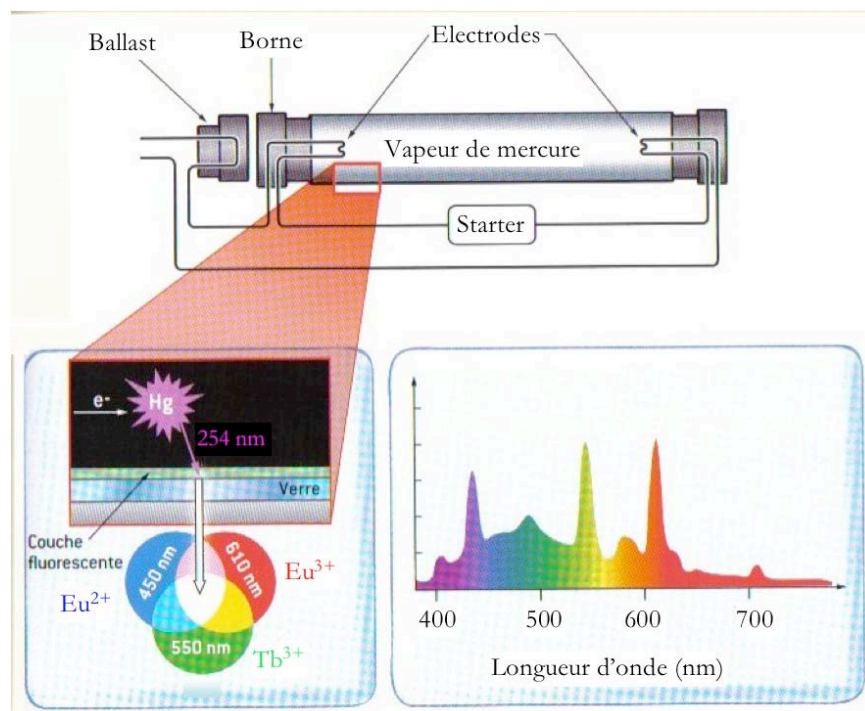
#### ➤ Les lampes fluorescentes ou lampes à vapeur de mercure basse pression

Comme l'illustre la figure 1-2, une lampe fluorescente comporte un tube de verre rempli d'un mélange d'argon et de vapeur de mercure produite par l'addition d'une gouttelette de mercure liquide lors du processus de fabrication<sup>2,3</sup>. Sous l'action d'un courant électrique, le mélange argon/mercure s'ionise ; les atomes de mercure se trouvent alors à l'état excité. Lorsque les deux électrons les plus à l'extérieur des couches électroniques des atomes de mercure retournent à l'état fondamental, il y a émission d'un rayonnement ultraviolet (UV) principalement situé à 254 nm. C'est à ce niveau qu'intervient le phénomène de photoluminescence. En effet, ce rayonnement UV excite la luminescence d'une couche de matériaux luminescents recouvrant la face intérieure du tube. Il existe deux types principaux de lampes fluorescentes : les lampes trichromatiques et les lampes à base d'apatite codopée  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Pour les premières, la couche est constituée de trois composés luminescents émettant dans le rouge (composé dopé à l'euporium trivalent), dans le bleu (composé dopé à l'euporium divalent) et dans le vert (composé dopé au terbium trivalent) sous rayonnement UV<sup>1</sup>. Le mélange de ces trois couleurs primaires fournit la couleur finale d'émission généralement proche du blanc (voir figure 1-2 et Annexes). La couleur d'émission est fonction de la quantité de chaque luminophore et est adaptée aux habitudes du pays. Le tableau 1-1 fournit une liste des luminophores

---

<sup>3</sup> J. F. Waymouth, *Electric Discharge Lamps*, MIT Press, Boston, 1971.

utilisés pour ce type d'applications<sup>4,5</sup>. Notons qu'une amélioration a été apportée au dispositif au début des années 2000 par la mise en place d'un revêtement réflecteur en alumine<sup>5</sup>.



**Figure 1-2** : Principe de fonctionnement d'un tube fluorescent et spectre de la lumière émise

Année	Luminophore bleu	Luminophore vert	Luminophore rouge
1990	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sup>2+</sup> (BAM) (Sr,Ca) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl :Eu <sup>2+</sup>	(La,Ce)PO <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> :Tb <sup>3+</sup> (Ce,Gd)MgB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> :Tb <sup>3+</sup>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>
2005	BAM :Eu <sup>2+</sup>	(La,Ce)PO <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>

**Tableau 1-1** : Luminophores couramment utilisés pour les lampes trichromatiques<sup>4,5</sup>

D'abord commercialisées sous forme de tubes fluorescents d'encombrement important destinés à l'éclairage public et aux industries (cf. figure 1-3), ces sources lumineuses se sont généralisées dans les foyers grâce à l'apparition de lampes fluorescentes compactes (CFL) dites « basse consommation » ou « à économie d'énergie » (cf. figure 1-4). Ces tubes et lampes fluorescents sont caractérisés par une efficacité lumineuse et un IRC corrects (60 à 120 lm/W et IRC~85 respectivement) et présentent une durée de vie de six à quinze fois plus longue qu'une ampoule traditionnelle (à incandescence). Ce sont

<sup>4</sup> T. Jüstel, H. Nikol & C.R. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, pp. 3084-3103 (1998) « New Developments in the field of Luminescent Materials for Lighting and Displays ».

<sup>5</sup> P. Maestro, Rhodia, *Séminaire au Collège de France*, Paris, 14 mars 2005 « Luminophores à base de terres rares pour l'éclairage et l'affichage »

donc des sources lumineuses très économiques ce qui explique leur large utilisation dans l'éclairage industriel et domestique ainsi que dans les magasins et les bureaux. Cependant, le traitement de ces lampes, lorsqu'elles arrivent en fin de vie, nécessite une procédure d'élimination particulière depuis le décret n°97-517 du 15 mai 1997 relatif aux déchets dangereux tels que le mercure (RoHS) et entré en application depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1998. Le principal inconvénient de ces lampes est donc leur impact environnemental; il sera longuement discuté au paragraphe B.2.4). On reproche également à ces lampes d'être trop volumineuses et de mettre trop longtemps à atteindre leur intensité lumineuse optimale.



**Figure 1-3 :** Buvard publicitaire datant des années 50 représentant un tube fluorescent



**Figure 1-4 :** Lampe fluorescente compacte

### ➤ Les lampes à vapeur de mercure haute pression

Les lampes à vapeur de mercure haute pression sont composées, à l'image des lampes basse pression, d'un tube à décharge en quartz rempli d'argon associé à une goutte de mercure. Une poudre fluorescente de phosphovanadate d'yttrium  $Y(V,B,P)O_4 : Eu^{3+}$  recouvre également l'enveloppe afin d'améliorer le rendu des couleurs<sup>4</sup> : l'ajout de ce luminophore a en effet permis de doubler l'IRC (de 25 à 50). Ce sont des sources lumineuses bon marché, d'efficacité relativement bonne comparée à celle des lampes à incandescence (50 à 70 lm/W contre 20 à 25 lm/W pour les halogènes) et dont la durée de vie est très importante. Néanmoins, l'usage de ces lampes est généralement limité aux industries et aux voies publiques en raison de leur IRC plutôt moyen (environ 50). On peut y remédier en utilisant une couche plus épaisse de poudre fluorescente (IRC~57) ou un filtre brun-doré (IRC~60) mais cela entraîne une baisse notable du rendement de la lampe. C'est pourquoi on leur préfère parfois les sources à vapeur de sodium haute pression ou aux halogénures métalliques dont les rendements sont bien meilleurs et la couleur émise plus agréable.

### B.2.2.c) Les lampes aux halogénures métalliques

Les lampes aux halogénures métalliques sont conçues sur le même principe que les lampes à vapeur de mercure haute pression : on y retrouve de l'argon et du mercure auxquels des sels métalliques ont été

ajoutés. La composition et la quantité de ces sels dépendent de l'application visée. Le rendu des couleurs varie de moyen (IRC=60) à très bon (IRC=95) ce qui permet d'utiliser ces lampes dans de nombreux domaines d'applications allant des torches de plongée sous-marine à l'éclairage de stades en passant par les phares à xénon des automobiles. Elles présentent le meilleur compromis entre la qualité de la lumière et l'efficacité lumineuse (70 à 90 lm/W). Cependant, leur prix est plus élevé que les sources au mercure et leur durée de vie plus courte.

### B.2.3 Synoptique

Le domaine de l'éclairage est en perpétuelle évolution depuis l'arrivée des premières lampes électriques. En effet, de nombreuses recherches sont menées sur ce sujet<sup>4,6,7,8</sup> dans le but d'obtenir des sources lumineuses à la fois économiques et fiables dont la durée de vie, le rendu de couleur et l'efficacité lumineuse seraient optimaux. La figure 1-5 représente la classification générale des sources de lumière et la figure 1-6 illustre les progrès réalisés au cours des 150 dernières années en termes de rendement lumineux, en fonction des dispositifs utilisés<sup>9</sup>.

Le tableau 1-2 regroupe les principales caractéristiques des différentes sources de lumière commercialisées tandis que la Figure 1-7 présente ces données sous forme d'un graphique. En analysant ces données, il apparaît clairement que les lampes fluorescentes représentent la solution présentant le meilleur compromis entre IRC, efficacité lumineuse et température de couleur. De plus, elles sont économiques du fait de leur faible consommation électrique et de leur flux lumineux important. Elles pourraient cependant être remplacées à moyen terme par les lampes aux halogénures métalliques si le coût de ces dernières est sensiblement réduit.

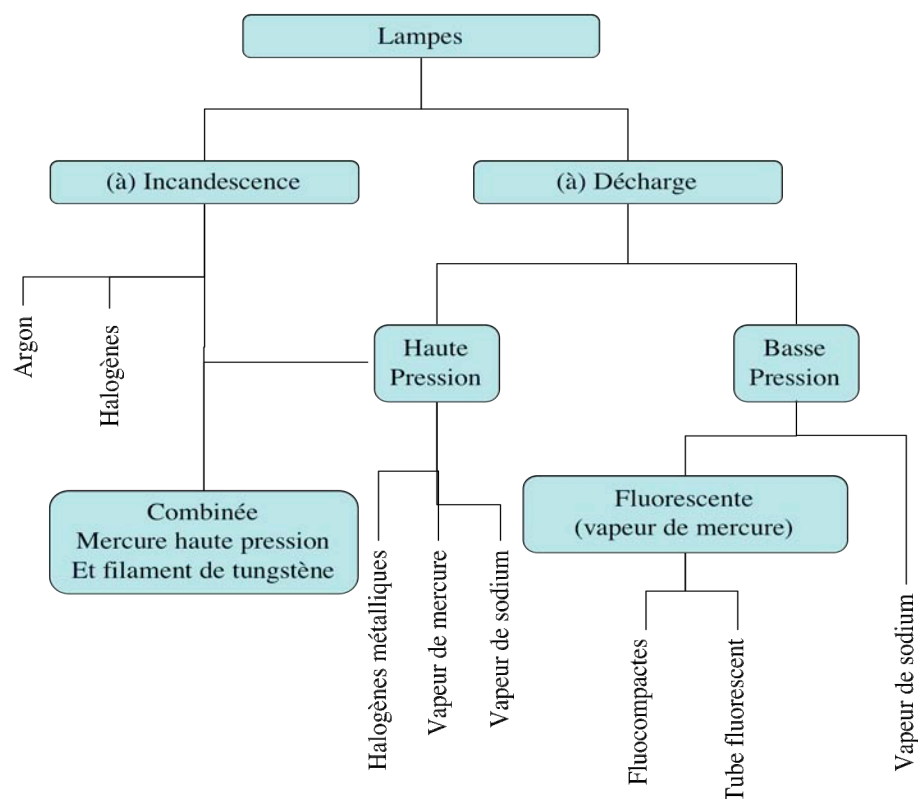
---

<sup>6</sup> R. Chen & D. J. Lockwood, *J. Electrochem. Soc.* **149**, pp. S69-S78 (2002) « Developments in Luminescence and Display Materials Over the Last 100 Years as Reflected in Electrochemical Society Publications »

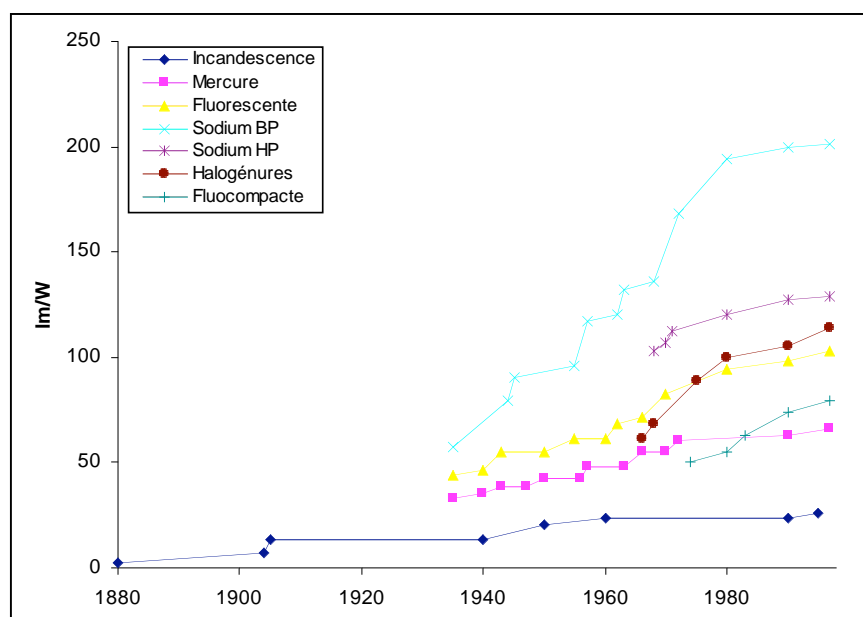
<sup>7</sup> M. Zachau & A. Konrad, *Solid State Phenom.* **99-100**, pp. 13-18 (2004) « Nanomaterials for lighting ».

<sup>8</sup> K. Toda, *J. Alloys Compd* **408-412**, pp. 665-668 (2006) « Recent research and developement of VUV phosphors for a mercury-free lamp »

<sup>9</sup> Communiqué du Syndicat de l'Eclairage : « Les lampes à décharge et l'environnement », 2<sup>de</sup> édition, novembre 1997.



**Figure 1-5 :** Classification générale des principales lampes

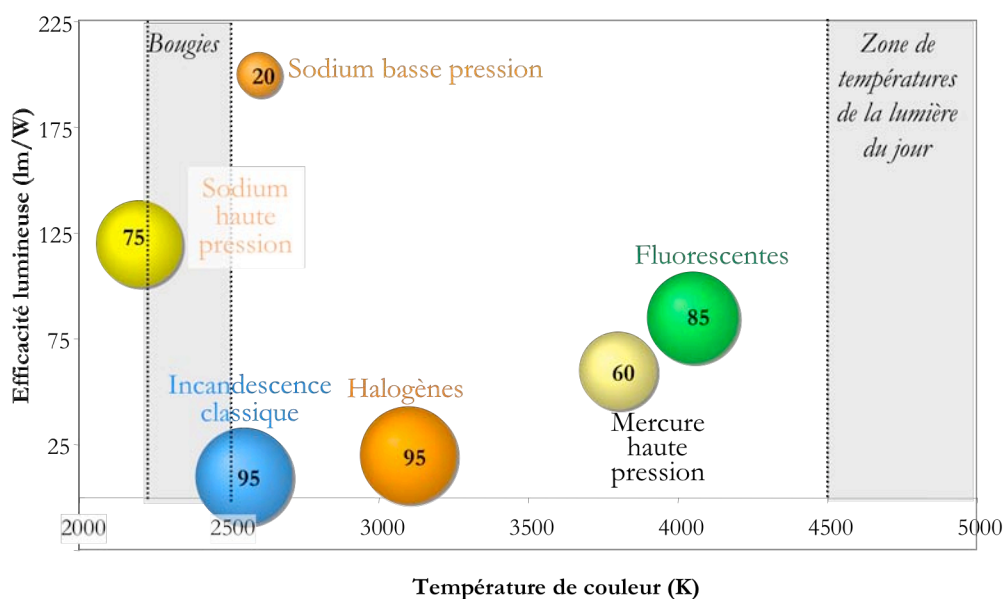


**Figure 1-6 :** Amélioration de l'efficacité lumineuse des divers types de lampes

La majorité de ces sources de lumière « modernes » fait appel à une dose très faible de mercure métallique enfermé dans l'enveloppe en verre de la lampe, comme il a été décrit au paragraphe B.2.2.b). Les quantités de mercure contenues dans chaque type de lampe à décharge en 1995 sont regroupées dans le tableau 1-3<sup>9</sup>.

Type de lampe	Efficacité (lm/W)	IRC	Température de couleur (K)
Incandescence classique	10	95	2400-2700
Incandescence halogène	15-25	95	3000-3200
Fluorescentes	60-120	85	3900-4200
Mercure haute pression	50-70	60	3550-4200
Sodium basse pression	80-200	20	2500-2700
Sodium haute pression	80-150	65-80	2200
Halogénures métalliques	70-90	60-95	3000-4200

**Tableau 1-2 :** Caractéristiques des principales sources de lumière



\*La valeur indiquée sur chaque bulle ainsi que leur surface correspondent à l'IRC

**Figure 1-7 :** Caractéristiques des principales sources d'éclairage

Type de lampe	Quantité de Mercure	
	par lampe (grammes)	total annuel (kg)
Lampes fluorescentes	0,015	707
Lampes fluorescentes compactes (CFL)	0,05	33
Lampes à vapeur de mercure haute pression (ballon fluorescent)	0,03	
Lampes aux halogénures métalliques	0,03	
Lampes sodium haute pression	0,025	120
Total		
Les lampes à décharge au Sodium basse pression et quelques types à haute pression <b>ne contiennent pas de mercure</b>		

**Tableau 1-3 :** Quantité de mercure contenue dans les lampes à décharge vendues sur le marché français en 1995<sup>9</sup>

Malheureusement, le mercure et ses dérivés sont très toxiques pour l'être humain et l'environnement ce qui pose le problème du traitement des lampes à décharge arrivées en fin de vie, comme nous allons le voir en détail dans le prochain paragraphe.

#### **B.2.4 La problématique du mercure**

La pollution par le mercure, considérée au départ comme un problème local et « aigu », est désormais perçue comme un problème planétaire, diffus et chronique<sup>10</sup>. Cet élément peut pénétrer dans le corps par inhalation, par absorption à travers la peau ou par ingestion. Ainsi, il peut passer dans la circulation sanguine et aller contaminer le système nerveux, le système cardiovasculaire, le système immunitaire ou encore l'appareil reproducteur. De plus, le mercure est persistant et peut se transformer naturellement en méthylmercure, sa forme la plus toxique. Cette molécule peut alors s'accumuler et se concentrer dans le milieu aquatique, infectant les poissons et fruits de mer et donc indirectement l'Homme.

Par conséquent, lorsqu'une lampe fluorescente est brisée, le mercure qu'elle contient se retrouve dispersé dans le sol (et par suite dans les nappes phréatiques) ou dans l'atmosphère où il se diffuse sous forme de vapeurs. Il a été démontré récemment<sup>11</sup> qu'environ 25% du mercure contenu dans une lampe se dissipent dans l'atmosphère au cours des deux semaines suivant son broyage. Le mercure est donc classé parmi les « lixiviats toxiques » qui se retrouveront dans le sol et dans l'eau et qui de ce fait perturberont des écosystèmes entiers.

Depuis une vingtaine d'années, des progrès importants ont été réalisés afin de limiter l'usage du mercure dans les lampes<sup>9</sup>. D'une part, les fabricants de lampes, aussi bien européens qu'américains ont réduit de manière très significative la quantité de mercure contenue dans les lampes fluorescentes comme l'illustre la figure 1-8.

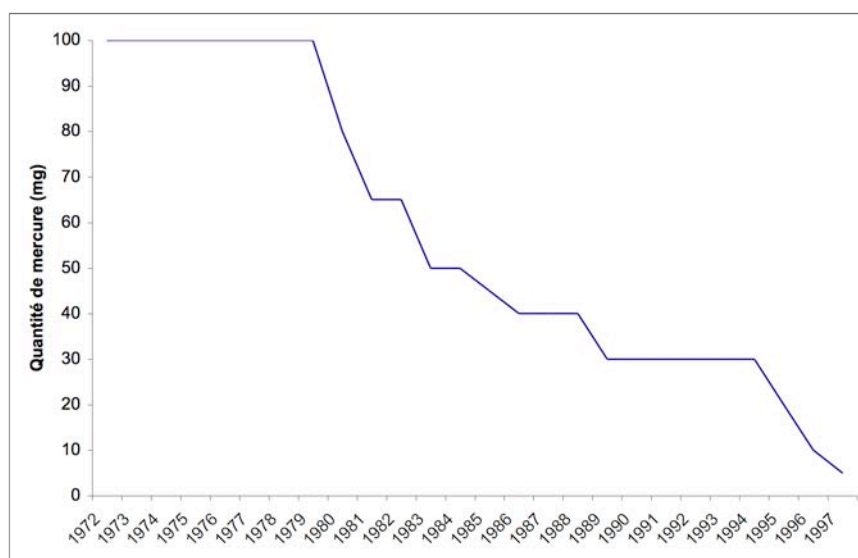
Tandis que les lampes fabriquées au milieu des années 80 présentaient 40 mg de mercure ou plus, de nouvelles fluocompactes contenant 4 mg de mercure et parfois moins sont maintenant fabriquées par les industriels européens et américains. Philips a même commercialisé en 2006 une nouvelle gamme de lampes fluocompactes contenant entre 1,4 et 2 mg de mercure<sup>12</sup>.

---

<sup>10</sup> Communication européenne concernant la stratégie communautaire sur le mercure, supplément à *Europe Information Environnement* **672**, pp. 1-12 (2005).

<sup>11</sup> M. Aucott, M. McLinden & M. Winka, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **53**, pp. 143-151 (2003) « Release of Mercury from Broken Fluorescent Bulbs »

<sup>12</sup>[www.lighting.philips.com](http://www.lighting.philips.com)



**Figure 1-8 :** Evolution de la quantité de mercure contenue dans les lampes fluorescentes depuis 1972<sup>9</sup>

Les tubes fluorescents, du fait de leurs dimensions, présentent des quantités de mercure supérieures à celles des lampes fluorescentes compactes. Quelques données fournies par les principaux fabricants de lampes<sup>13</sup> sont réunies dans le tableau suivant :

Fabricant	Tube fluorescent type T8	Tube fluorescent type T12
Philips (Alto)	3,5 mg	4,4 mg
Sylvania (Ecologic)	6 à 8 mg	9 mg
GE (Ecolux)	6mg	9 mg

**Tableau 1-4 :** Quantité de mercure contenue dans quelques tubes fluorescents en 2002<sup>13</sup>

D'autre part, des mesures environnementales ont été prises par le gouvernement français ainsi que par le conseil européen afin de réduire l'utilisation de matériaux classifiés comme « déchets dangereux » (plomb, cadmium, mercure, chrome hexavalent...) dans la fabrication des équipements électriques et électroniques. Ainsi, le décret n°97-517 du 15 mai 1997 a transposé en droit français la directive européenne 91/689/CEE relative aux déchets dangereux. Depuis son application en janvier 1998, une démarche d'élimination spécifique des tubes fluorescents et des lampes contenant du mercure doit être adoptée : leur mise en décharge contrôlée ou leur élimination dans le flux de déchets banals est interdite et punissable d'une amende. Des filières de traitement de ces matériaux ont donc été mises en place<sup>14</sup> ; des compagnies de transport autorisées collectent les lampes usagées et les amènent dans les centres de traitement où deux technologies sont utilisées : le broyage et la « séparation des extrémités- air pulsé ».

<sup>13</sup> Communications privées : P. Walitsky, Philips Electronics, 20 février 2003 ; B. Horner, Sylvania, 3 mars 2003 ; J. Howley, GE Lighting, 24 février 2003.

<sup>14</sup> Informations issues du site internet de Recylum, l'éco-organisme agréé responsable du traitement des lampes usagées créé en mai 2005 à l'initiative de plusieurs fabricants de lampes [www.recylum.fr](http://www.recylum.fr)



La première permet de broyer tous les types de lampes confondus mais conduit à des résidus de broyages impurs, ce qui peut poser problème pour leur réutilisation dans de nouvelles lampes. Un schéma récapitulatif se trouve en Annexes. Cette technologie est adaptée aux lampes fluocompactes et aux lampes à décharge de haute intensité.

L'autre méthode de traitement utilisée consiste à couper d'abord les extrémités de la lampe (composants métalliques et verre au plomb) puis à séparer la poudre luminescente de l'enveloppe en verre par air pulsé. On a donc trois flux de matériaux secondaires très purs : métaux non-ferreux, verre et poudre luminescente contenant des traces de plomb. Le verre est nettoyé, analysé et envoyé au recyclage pour être réutilisé dans n'importe quelle application non alimentaire. Les métaux sont recyclés par les métallurgistes fournisseurs des fabricants de lampes. Quant au dernier flux, mercure et luminophores sont séparés au moyen d'un système par voie humide en circuit fermé. Les poudres luminescentes sont régénérées et recyclées dans les pigments pour peintures ou dans de nouvelles lampes. Le mercure est alors récupéré et réutilisé (voir schéma en Annexes). Cette méthode, la plus respectueuse de l'environnement, constitue une option viable d'autant plus que les quantités de mercure contenues dans les lampes sont de plus en plus faibles.

Toutefois, il est important de préciser que le mercure ne peut être recyclé plus de deux fois. Depuis l'an 2000, de nouvelles mesures environnementales ont été prises pour compléter le décret n°97-517 : elles concernent en particulier la conception et la fin de vie des équipements électriques et électroniques (traitements de leurs déchets, les DEEE)<sup>15</sup> ; elles visent à en faire disparaître certaines substances dangereuses à savoir le cadmium, le plomb, le mercure, le chrome hexavalent (directive européenne 2002/95/CE du 27 janvier 2003) et plus récemment en France le polybromobiphényle (PBB) et le bromodiphényléther (PBDE) (décret n°2005-829 du 20 juillet 2005). Ces nouvelles mesures, de plus en plus restrictives, interdisent l'utilisation des substances précédemment citées pour un grand nombre d'équipements électriques et électroniques à partir du 1<sup>er</sup> juillet 2006<sup>8</sup>. Cette interdiction ne concerne pas encore les lampes fluocompactes contenant jusqu'à 5 mg de mercure ni les tubes fluorescents en contenant jusqu'à 10 mg, comme l'a rappelé l'arrêté ministériel du 25 novembre 2005. Néanmoins, compte tenu des mesures de plus en plus drastiques vis-à-vis de ces composés, il semble probable que l'usage du mercure sera, dans un avenir proche, prohibé et ce quel que soit le matériel fabriqué.

De plus, malgré la forte réduction du taux de mercure dans les dispositifs d'éclairage, Aucott *et al.*<sup>11</sup> ont estimé le rejet de mercure dans l'atmosphère à environ 2 à 4 tonnes par an, rien que pour les Etats-Unis (estimation de 2002). En France, le gisement de lampes fluorescentes et tubes fluorescents est

---

<sup>15</sup> [www.syndicat-eclairage.com/index.asp](http://www.syndicat-eclairage.com/index.asp)

évalué<sup>16</sup> à environ 50 millions par an, ce qui représente, au final, une importante quantité de mercure à éliminer.

Pour l'ensemble des raisons invoquées précédemment, il convient de réfléchir dès aujourd'hui à des produits de substitution du mercure. Les recherches menées actuellement<sup>4-8</sup> s'orientent vers des solutions globales s'appuyant sur des sources d'excitation « propres » autres que le mercure et sur des matériaux luminescents excitables par ces sources. Parmi les solutions envisagées, celles basées sur les plasmas et les diodes électroluminescentes ont plus particulièrement retenu notre attention.

### **B.2.5 Les solutions de substitution**

#### **B.2.5.a) Le plasma Ne-Xe**

##### **➤ Technologie**

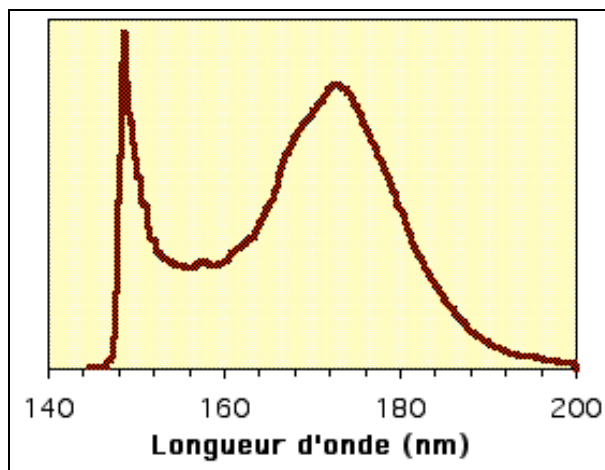
Cette solution technologique s'appuie sur le même principe que les lampes à décharge : un mélange de gaz rares est ionisé grâce à un courant électrique, entraînant la formation d'un plasma. Le retour à l'état fondamental des atomes excités conduit à l'émission d'un rayonnement dont les caractéristiques dépendent notamment de la composition du plasma formé.

Le mélange de gaz utilisé dans le cas de l'éclairage est un mélange xénon-néon. Suite à une décharge, ce type de plasma fournit un rayonnement caractérisé par le spectre d'émission présenté à la figure 1-9. On observe deux raies principales localisées dans le domaine de l'Ultra Violet du Vide (VUV) : une raie fine située à 147 nm correspondant à la transition  $^3P_1 \rightarrow \text{fondamental } (^1S)$  des atomes excités de xénon<sup>17</sup> et une large bande (« continuum ») centrée autour de 173 nm provenant de la désexcitation radiative de l'excimère ( $\text{Xe}_2^*$ ). L'intensité relative de ces deux raies varie selon la composition et la pression du mélange gazeux<sup>4</sup>.

---

<sup>16</sup> [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

<sup>17</sup> G. Bizarri, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard, Lyon I, soutenue publiquement le 15 décembre 2003.



**Figure 1-9 :** Spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe

Pour créer une source lumineuse à partir de ce plasma, il faut donc lui adjoindre des luminophores capables de convertir son rayonnement VUV en lumière visible. Comme pour les tubes fluorescents trichromatiques, l'idée est d'associer au plasma un ou plusieurs luminophores judicieusement choisis, permettant de générer la lumière blanche par conversion.

Outre le fait de présenter une bande d'absorption dans le domaine du VUV, les luminophores susceptibles d'être utilisés dans cette nouvelle génération de lampes doivent satisfaire quelques conditions<sup>18</sup> :

- Afin d'élaborer des dispositifs économiques, il est nécessaire que leur **rendement lumineux** soit **élevé**.
- Ces matériaux doivent présenter une **grande stabilité** (tant chimique que colorimétrique) **sous irradiation** dans le domaine du **VUV**.
- Les coordonnées trichromatiques de ces matériaux doivent être en adéquation avec la couleur souhaitée, de façon à obtenir une lumière blanche.
- Notons également que le dépôt de poudres luminescentes doit être homogène et que son adhérence à l'enveloppe de verre doit être la meilleure possible afin d'éviter une dégradation de la qualité de la lumière émise par ces lampes au cours du temps.

#### ➤ Cas du Planon®

Cette solution de remplacement du mercure par un plasma au xénon a d'ores et déjà été mise en œuvre par Osram<sup>7</sup> qui a commercialisé au début des années 2000 une lampe plane (d'une forme

<sup>18</sup> R.P. Rao, *J. Electrochem. Soc.* **150**, pp.H165-H171 (2003) « Tb<sup>3+</sup> Activated Green Phosphors for Plasma Display Panel Applications »

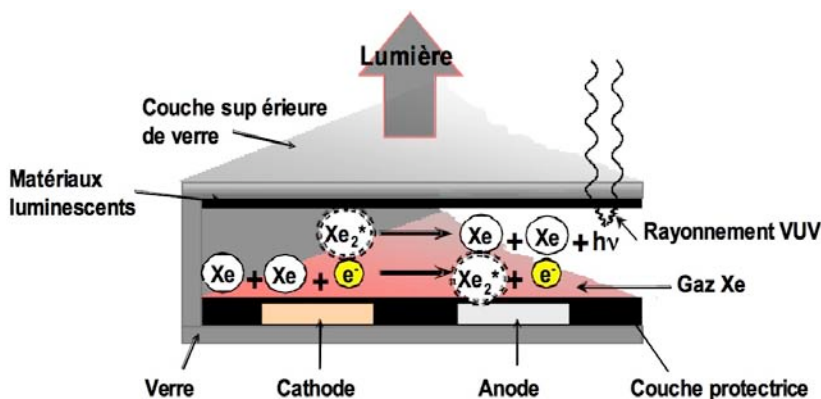
similaire à une dalle de carrelage - figure 1-10) appelée Planon®. Le principe de fonctionnement de cette lampe est présenté à la figure 1-11.

Les électrodes de cette lampe plane ont une durée de vie bien supérieure à celle des lampes fluorescentes « normales »<sup>19</sup>. De plus, l'absence de mercure fait de ces lampes une source de lumière écologique. La technologie employée permet de garantir une homogénéité et une constance de l'intensité lumineuse sur toute la surface et sur une plage de températures allant de -10°C à +50°C. Enfin, dès son allumage, cette lampe fournit instantanément un flux lumineux de 100% ce qui n'est pas le cas des lampes fluorescentes.

Cette lampe sans mercure a pour principales applications l'affichage industriel, l'affichage médical, le rétro-éclairage d'écrans à cristaux liquides (LCD) – jusqu'à présent assuré par des tubes fluorescents au mercure – ou encore l'éclairage « d'ambiance »<sup>19</sup>. Parallèlement à la lampe plane Planon®, Osram a également développé une lampe à décharge xénon de forme linéaire appelée Linex® destinée aux photocopieuses<sup>7</sup>.



**Figure 1-10 :** Représentation de la lampe plane commercialisée par Osram sous le nom de Planon®



**Figure 1-11 :** Principe de fonctionnement de la lampe plane Planon®

Contrairement au plasma évoqué précédemment pour lequel le spectre d'émission présente deux signaux à 147 et 173 nm (voir à figure 1-9), celui du Planon® est principalement constitué de dimères (ou excimères) ; son rayonnement est donc localisé autour de 173 nm uniquement.

Les luminophores utilisés dans ce type d'équipement sont <sup>5</sup>:

- Pour le rouge :  $(Y,Gd)BO_3 : Eu^{3+}$

<sup>19</sup> Osram Actuel Janvier 2001, pp. 4-5 (2001) [www.osram.be](http://www.osram.be)

- Pour le vert :  $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$
- Pour le bleu :  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM)

Hormis le luminophore vert, ce sont les mêmes matériaux que ceux utilisés dans les écrans à plasma (voir paragraphe B.3.1) dont on sait qu'ils sont sujets à un vieillissement prématuré<sup>17</sup>, en particulier le luminophore bleu. Il est donc nécessaire de poursuivre les travaux de recherche afin de mettre au point des matériaux luminescents plus efficaces et insensibles à ce phénomène de vieillissement.

### ➤ Orientation des travaux de recherche

Il est désormais prouvé<sup>20,21,22,23</sup> que les propriétés optiques des matériaux luminescents sont fortement liées à leur morphologie. Cette dernière est associée au mode de synthèse utilisé. Notons également que l'influence de la matrice hôte est particulièrement importante lorsque l'on excite dans le domaine du VUV<sup>8,18,24</sup>. Par conséquent, les recherches s'orientent à la fois vers de nouveaux matériaux hôtes et vers des procédés de synthèse par chimie douce, pour lesquels la morphologie des luminophores synthétisés semble ajustable ou plus aisément contrôlable que par les voies classiques de céramisation<sup>20,24,25,26,27</sup>.

Les travaux de recherche menés au sein du groupe Matériaux pour l'Optique (MO) du LMI se sont focalisés ces dernières années sur des matrices inorganiques excitables par plasma et dont les propriétés physico-chimiques étaient susceptibles de répondre aux conditions requises pour l'application lampe.

---

<sup>20</sup> W. Di, X. Wang, B. Chen, H. Lai & X. Zhao, *Opt. Mater.* **27**, 1386 (2005) « Preparation, characterization and VUV luminescence property of  $\text{YPO}_4:\text{Tb}$  phosphor for a PDP »

<sup>21</sup> Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park & K. Okuyano, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1855 (1999) « Photoluminescence characteristics of  $\text{YAG}:\text{Tb}$  phosphor particles with spherical morphology and non-aggregation »

<sup>22</sup> J. McKittrick, L. E. Shea, C. F. Bacalski & E. J. Bosze, *Displays* **19**, pp. 169-172 (1999) « The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis »

<sup>23</sup> S. Erdei, R. Roy, G. Harshe, H. Juwhari, D. Agrawal, F.W. Ainger & W.B. White, *Mat. Res. Bull.* **30**, pp. 745-753 (1995) « The effect of powder preparation processes on the luminescent properties of yttrium oxide based phosphor materials »

<sup>24</sup> C.-H. Kim, I.-E. Kwon, C.-H. Park, Y.-J. Hwang, H.-S. Bae, B.-Y. Yu, C.-H. Pyun and G.-Y. Hong, *J. Alloys Compd* **311**, 33 (2000) « Phosphors for plasma display panels »

<sup>25</sup> L. Zhou, W.C.H. Choy, J. Shi, M. Gong & H. Liang, *Mat. Chem. Phys.* **100**, pp.372-374 (2006) « A novel green emitting phosphor  $\text{Ca}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{Al}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  »

<sup>26</sup> D. Zhou, D. He, Z. Liang & T. Hou, *J. Lumin* **122-123**, pp.993-996 (2007) « Vacuum ultraviolet optical properties of  $\text{MO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3:\text{Re}$  (M=Mg,Sr; Re=Eu,Tb,Ce,Gd) »

<sup>27</sup> D. Boyer & R. Mahiou, *Chem. Mater.* **16**, pp.2518-2521 (2004) « Powders and Coatings of  $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  Obtained via an Original Way Based on the Sol-Gel Process »

C'est ainsi qu'ont été élaborés plusieurs types de luminophores, à commencer par les borates<sup>28,29</sup> ; en effet, ces composés présentent les caractéristiques requises pour être employés dans une nouvelle génération de lampes utilisant un plasma néon-xénon comme source principale d'excitation<sup>30</sup>. D'autre part, la nécessité de contrôler la mise en forme de ces luminophores nous a conduit à développer de nouvelles voies de synthèse, en particulier le procédé sol-gel comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit (notamment au paragraphe C).

Parallèlement aux plasmas, une autre solution alternative basée sur la technologie des diodes électroluminescentes a été envisagée.

### B.2.5.b) Les diodes électroluminescentes<sup>31</sup>

Les Diodes ElectroLuminescentes (DELs), également appelées LEDs (pour Light Emitting Diodes) sont des composants électroniques capables d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont parcourus par un courant électrique. Elles font partie de la famille des composants optoélectroniques<sup>1,2</sup>.

#### ➤ Technologie des DELs

C'est une technologie relativement moderne puisque les premières DELs produisant un rayonnement dans le domaine du visible (entre 400 et 750 nm) ont été élaborées par Nick Holonyak Jr. en 1962<sup>32</sup>. Il existe deux grandes familles de diodes électroluminescentes : les diodes inorganiques (LEDs) et les diodes organiques (OLEDs pour Organic Light Emitting Diodes). Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons exclusivement aux diodes électroluminescentes inorganiques.

Il existe différentes formes de DELs : les plus classiques sont rondes (voir figure 1-12) de diamètre entre 3 et 5mm ; on trouve également des DELs carrées<sup>33</sup> ou encore des DELs montées sur un circuit « spécial » telles que les diodes de la gamme Luxeon fabriquées par Philips Lumileds<sup>34</sup>.

---

<sup>28</sup> G. Chadeyron, *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont II, soutenue publiquement le 9 décembre 1996.

<sup>29</sup> D. Boyer, *Thèse de doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont II, soutenue publiquement le 20 décembre 2000.

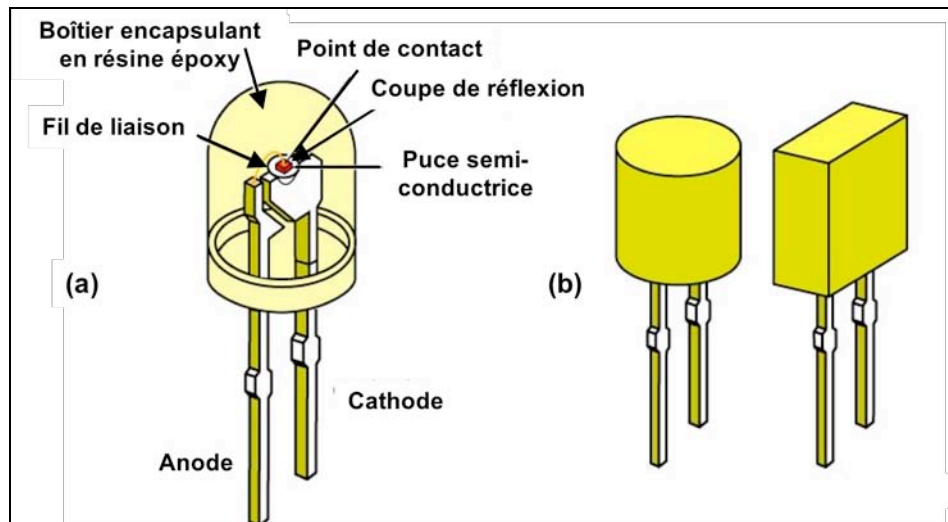
<sup>30</sup> W. Veenis & A. Bril, *Philips. J. Res.* **33**, pp.124-132 (1978) « On the vacuum-ultraviolet excitation spectra and quantum efficiencies of luminescent powders, mainly rare earth activated borates »

<sup>31</sup> E. Fred Schubert, *Light Emitting Diodes – 2<sup>nd</sup> edition*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

<sup>32</sup> N. Holonyak Jr & S.F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, pp. 82-83 (1962) « Coherent (visible) light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions »

<sup>33</sup> [www.nichia.com/fr](http://www.nichia.com/fr)

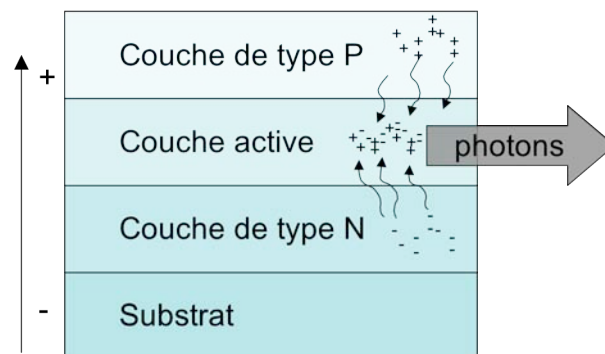
<sup>34</sup> [www.lumileds.com](http://www.lumileds.com)



**Figure 1-12 :** (a)Schéma de constitution d'une DEL classique avec boîtier hémisphérique en résine époxy ; (b) DEL avec encapsulant cylindrique ou rectangulaire<sup>31</sup>

Quelle que soit la forme de la DEL, on y trouve toujours les mêmes constituants (voir figure 1-12). Une puce semi-conductrice lumineuse est complètement encapsulée dans un boîtier plastique transparent (coloré ou non), généralement une résine époxy, dont la surface est bombée. Ce boîtier a pour double rôle de protéger la puce et de contrôler l'angle du faisceau lumineux émis par la puce semi-conductrice<sup>1</sup>.

Cette puce est une jonction  $p-n$  (superposition d'un semi-conducteur dopé  $n$  et d'un semi-conducteur dopé  $p$ ) dans laquelle le passage d'un courant électrique fait apparaître des paires électrons-trous. C'est lors des recombinaisons électrons-trous qu'il y a émission de photons et donc de lumière (voir figure 1-13). En jouant sur la nature des semi-conducteurs employés et l'épaisseur des couches  $p$  et  $n$ , on peut alors contrôler de façon relativement précise la longueur d'onde du rayonnement émis.



**Figure 1-13 :** Vue en coupe d'une puce semi conductrice présente dans une DEL. La couche de type P possède un excès de trous (<=>déficit d'électrons) tandis que la couche de type N possède un excès d'électrons

Plusieurs procédés de fabrication sont utilisés pour élaborer des DELs : l'épitanie par jets moléculaires (EJM ou MBE en anglais), l'épitanie par phase vapeur ou le dépôt par voie chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques (MOVPE et MOVCD respectivement- en anglais)<sup>35,36,37</sup>. Cet aspect relatif à la technologie des DELs ne faisant pas l'objet de ce travail, nous ne rentrerons pas dans les détails de ces techniques de fabrication.

### ➤ Travaux de recherche et applications

Les diodes électroluminescentes produisent un rayonnement monochromatique dont la couleur dépend de la nature des semi-conducteurs employés. Ainsi, les premières diodes à spectre visible à avoir vu le jour ont été les diodes à base d'arséniure de gallium<sup>32</sup> (GaAsP) ; elles émettaient dans le rouge. Leurs performances en termes d'efficacité lumineuse étaient médiocres (de l'ordre de 0.1 lm/W). Par conséquent, elles furent longtemps utilisées uniquement en tant que voyants lumineux dans la plupart des appareils électriques et électroniques domestiques.

Depuis une vingtaine d'années, d'importants travaux de recherche ont été menés<sup>4,35,38,39,40</sup> et ont permis de mettre au point des DELs performantes émettant à différentes longueurs d'ondes dans les domaines de l'ultraviolet, du visible et de l'infra-rouge. D'importants progrès ont été réalisés en termes d'efficacité lumineuse (de 0.1 lm/W pour les premières diodes rouges à plus de 100 lm/W pour les plus récentes diodes rouges d'Osram). D'autre part, plusieurs problèmes de maintenance des DELs ont été mis en évidence et attribués, entre autres, aux résines époxy<sup>40</sup> : leur vieillissement prématuré par photodégradation entraîne une baisse sensible du flux lumineux après plusieurs milliers d'heures de fonctionnement tandis que leur température de transition vitreuse trop basse cause la rupture du fil de

---

<sup>35</sup> S. Nakamura, S. Pearton & G. Fasol, *The Blue Laser Diode – The Complete Story*, Springer, Berlin, 2000 (2<sup>de</sup> édition).

<sup>36</sup> P. Shlotter, J. Baur, Ch. Hielscher, M. Kunzer, H. Obloh, R. Schmidt & J. Schneider, *Mater. Sci. Eng. B* **59**, pp.390-394 (1999) « Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaIn double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs »

<sup>37</sup> S. Dalmaso, B. Damilano, C. Pernot, A. Dussaigne, D. Byrne, N. Grandjean, M. Leroux & J. Massies, *Phys. Stat. Sol. (a)* **192**, pp.139-143 « Injection Dependence of the Electroluminescence Spectra of Phosphor Free GaN-based White Light Emitting Diodes »

<sup>38</sup> J. Kovac, L. Peternai & O. Lengyel, *Thin Solid Films* **433**, pp.22-26 (2003) « Advanced light emitting diodes structures for optoelectronic applications »

<sup>39</sup> F. M. Steranka, J. Bhat, D. Collins, L. Cook & coll., *Phys. Stat. Sol. (a)* **194**, pp.380-388 (2002) « High Power LEDs – Technology Status and Market Applications »

<sup>40</sup> M. R. Krames, J. Bhat, D. Collins, N.F. Gardner, W. Götz & coll., *Phys. Stat. Sol. (a)* **192**, pp.237-245 (2002) « High-Power III-Nitride Emitters for Solid-State Lighting »



liaison de la DEL, la rendant inopérante<sup>39,41</sup>. Des résines époxy moins sensibles à la photodégradation et des matériaux de substitution aux résines époxy ont été mis au point ; ainsi, de nouvelles diodes ont été élaborées, à l'image de la gamme Luxéon de Philips Lumileds<sup>34</sup>. Une vue en coupe d'une DEL de cette gamme est présentée à la figure 1-14. Dans ce cas, la résine époxy a été remplacée par un encapsulant en silicone. La durée de vie des diodes et le maintien de leur efficacité dans le temps ont ainsi été améliorés. L'ensemble des progrès évoqués ci-dessus ont permis aux DELs de conquérir de nouveaux domaines d'applications comme les feux de circulation (feux tricolores, feu piéton..).

Une des avancées majeures dans le domaine des DELs a été l'élaboration de diodes bleues dont les premiers résultats concluants datent du début des années 90<sup>35,42,43,44</sup>. Ces diodes ont rapidement été associées à d'autres diodes ou à des molécules organiques ou inorganiques afin de mettre au point les premières diodes blanches<sup>4,35,45</sup> (voir paragraphe « Comment émettre de la lumière blanche à partir de DELs ? »). Grâce à l'élaboration de ces diodes bleues puis blanches, les diodes électroluminescentes sont désormais employées comme sources d'éclairage dans un grand nombre d'applications<sup>33,46</sup> ; on parle de sources d'éclairage « solides » (*solid state lighting* en anglais) par comparaison avec les lampes actuelles, à base de mélanges gazeux. Ces diodes servent au rétro-éclairage d'appareils photos numériques et de téléphones portables ; elles sont également utilisées pour certaines enseignes publicitaires ou encore dans les automobiles (lampes intérieures ou phares)<sup>33</sup>. Leur petite taille a également permis de développer des luminaires « design » et des éclairages décoratifs de formes variées. Depuis quelques années, des lampes constituées de plusieurs DELs blanches sont également commercialisées sous forme de lampes torches, lampes frontales ou ampoules à culot (voir figure 1-15).

---

<sup>41</sup> N. Narendran, Y. Gu, J.P. Freyssinier, H. Yu & L. Deng, *J. Cryst. Growth* **268**, pp.449-456 (2004) « Solid-state lighting : failure analysis of white LEDs »

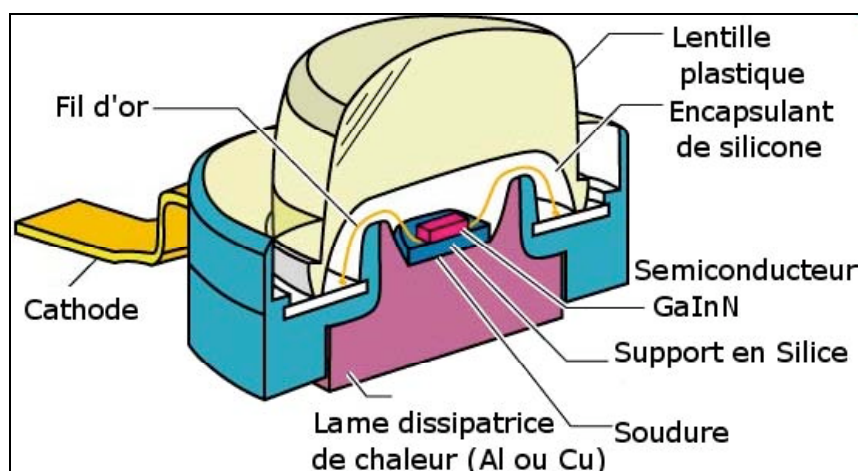
<sup>42</sup> W. Xie, D.C. Grillo, R.L. Gunshor, M. Kobayashi, H. Jeon, J. Ding, A.V. Nurmikko, G.C. Hua & N. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.* **60**, pp. 1999-2001 (1992) « Room Temperature blue light emitting *p-n* diodes from Zn(S,Se)-based multiple quantum well structures »

<sup>43</sup> S. Nakamura, T. Mukai & M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, pp.L8-L11 (1993) « P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes »

<sup>44</sup> S. Nakamura, T. Mukai & M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, pp.1687-1689 (1994) « Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double heterostructure blue-light-emitting-diodes »

<sup>45</sup> P. Schlotter, R. Schmidt & J. Schneider, *Appl. Phys. A* **64**, pp.417-418 (1997) « Luminescence conversion of blue light emitting diodes »

<sup>46</sup> A. Zukauskas, M.S. Shur & R. Gaska, *Introduction to solid-state lighting*, John Wiley & Sons, New York, 2002.



**Figure 1-14 :** Vue en coupe d'une DEL de la gamme Luxeon® de Philips Lumileds



**Figure 1-15 :** Ampoules à DELs

Parallèlement au développement des diodes bleues, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le but de réaliser des diodes émettant dans l'ultraviolet (DELs UV)<sup>47</sup>. Ces diodes requièrent une large bande interdite et un substrat dont la densité de dislocations doit être faible. Par conséquent, les diodes UV sont des éléments dont la réalisation est complexe ; les premières diodes UV sont donc relativement récentes<sup>48,49</sup>. D'abord destinées à la détection d'agents biologiques polluants ou à des applications militaires, elles sont devenues une source d'éclairage possible en les combinant avec des

<sup>47</sup> J. Han & A.V. Nurmikko, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8**, pp.289-297 (2002) « Advances in AlGaInN blue and ultraviolet light emitters »

<sup>48</sup> J. Han, M.H. Crawford, R.J. Shul, J.J. Figiel, M. Banas & coll., *Appl. Phys. Lett.* **73**, pp.1688-1690 (1998) « AlGaIn/GaN quantum well ultraviolet light emitting diodes »

<sup>49</sup> T. Mukai, D. Morita & S. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **189/190**, pp. 778-781 (1998) « High-power InGaIn/AlGaIn double-heterostructure LEDs »

matériaux luminescents<sup>40,50,51</sup> ; cette technologie est similaire à celle utilisée dans les tubes fluorescents (voir paragraphes B.2.2.b) et « Comment émettre de la lumière blanche à partir de DELs ? »).

Les progrès technologiques concernant les DELs ont récemment été favorisés par plusieurs programmes de recherche qui leur sont consacrés; on peut citer, par exemple, le programme japonais intitulé « Light of the 21<sup>st</sup> century »<sup>52,53,54</sup> et le programme américain SUVOS (Semiconductor Ultraviolet Optical Sources) financé par la DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency) auxquels collaborent de nombreux laboratoires de recherche (laboratoires Sandia au Canada et au Japon entre autres). Le premier programme s'intéresse plus particulièrement au développement de diodes blanches afin que celles-ci deviennent les principales sources d'éclairage de demain. Les travaux afférents à ce projet sont donc focalisés sur les diodes bleues et les diodes UV. Le second programme s'intéresse principalement aux diodes UV ainsi qu'aux diodes lasers (exploitation de l'effet laser des diodes électroluminescentes)<sup>55,56</sup>. Grâce à ces programmes et à la dynamique qu'ils ont impulsée dans le domaine des DELs, de nouvelles diodes émettant dans un domaine que les anglo-saxons qualifient de *Deep Ultra-Violet (DUV)* et que l'on pourrait traduire par «ultra-violet profond» (entre 200 et 300 nm) ont été élaborées<sup>57,58</sup>, notamment à partir de nitrure d'aluminium (AlN)<sup>59,60,61,62</sup>. En 2006, l'équipe

---

<sup>50</sup> D. Eisert, U. Strauss, S. Bader, H.-J. Lugauer, M. Fehrer & coll., *Inst. Pure Appl. Phys. Conf. Ser.* **1**, pp. 841-844 (2000) « White light sources based on InGaN »

<sup>51</sup> J.B.Y. Chua, R.P. Helbing, T.L. Mok, K.Y. Ng, G.E. Chew & coll., *US Patent 20070045641* (2007) « Light source with UV LED and UV reflector »

<sup>52</sup> Rapport d'activités : *Light for the 21st Century: The Development of Compound Semiconductors for High Efficiency Optoelectronic Conversion* produit par The Japan Research and Development Center of Metals' National Project et portant sur les résultats obtenus en l'an 2000.

<sup>53</sup> Rapport d'activités : *Light Emitting Diodes (LEDs) for general illumination – An OIDA technology roadmap* présenté par l'association OIDA (Optoelectronics Industry Development Association), mars 2001.

<sup>54</sup> T. Taguchi, *Oe Magazine* **October 2003**, pp.13-15 (2003) « Light gets solid »

<sup>55</sup> J. Carrano, A. Khan, M. Kneissl, N. Johnson, G. Wilson & R. Defreez, *Oe Magazine* **June 2003**, pp. 20-23 (2003) « Progress in semiconductor UV optical sources benefits security and defense »

<sup>56</sup> M. Whitaker, *Semiconductor Compounds* **Mai 2004**, (2004) « SUVOS pushes UV LEDs and lasers to shorter wavelengths »

<sup>57</sup> A.A. Allerman, M.H. Crawford, A.J. Fischer, K.H.A. Bogart, S.R. Lee & coll., *J. Cryst. Growth* **272**, pp. 227-241 (2004) « Growth and design of deep-UV (240-290 nm) light emitting diodes using AlGaN alloys »

<sup>58</sup> A. Chitnis, J. Sun, M. Mandavilli, R. Pachipulusu, S. Wu & coll., *Appl. Phys. Lett.* **81**, pp.3491-3493 (2002) « Self heating effects at high pump currents in deep ultraviolet light emitting diodes at 324 nm »

<sup>59</sup> G. Kipshidze, V. Kuryatkov, B. Borisov, S. Nikishin, M. Holtz & coll., *Phys. Stat. Sol. (a)* **192**, pp. 286-291 (2002) « Deep Ultraviolet AlGaInN- based light emitting diodes on Si(111) and Sapphire »

<sup>60</sup> A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, S.R. Darvish, P. Kung & coll., *Opto-Electron. Rev.* **10**, pp.287-289 (2002) « 280 nm UV LEDs grown on HVPE GaN substrates »

japonaise menée par Y. Taniyasu<sup>63</sup> a mis au point "la" diode émettant "la plus" courte longueur d'onde jamais atteinte en partant d'un semi-conducteur : 210 nm. Ces diodes UV et DUV sont destinées à la décontamination et/ou à la stérilisation de l'air, de l'eau ou de toute surface (destruction des bactéries par rayonnement UV), ainsi qu'à la détection et à l'identification d'agents biologiques pathogènes, aux équipements médicaux, biomédicaux, analytiques et appareils de polymérisation par UV de réactifs ou adhésifs<sup>56,60,62</sup>. Elles pourraient également servir à l'amélioration de quelques techniques de l'industrie de la miniaturisation comme la photolithographie<sup>63</sup> ou être couplées avec de nouveaux luminophores afin de servir de sources d'éclairage. Pour cela, il est nécessaire que leurs caractéristiques soient stables dans le temps ce qui n'est pas encore le cas.

Parmi les nombreuses applications auxquelles peuvent être destinées les DELs, nous nous sommes focalisés sur l'application « lampes » ou « sources d'éclairage ». Nous allons donc discuter dans le paragraphe suivant des méthodes pouvant être mises en oeuvre afin d'obtenir une lumière blanche à partir de diodes électroluminescentes.

➤ Comment émettre de la lumière blanche à partir de DELs<sup>64</sup> ?

Rappelons ici qu'une lumière blanche est caractérisée par un spectre d'émission relativement continu et homogène sur toute l'étendue du spectre visible. L'obtention d'une telle lumière est généralement réalisée par la synthèse additive des trois couleurs primaires, mais elle peut également être obtenue par association de couleurs primaires et secondaires<sup>1</sup>. Par conséquent, il existe de nombreuses façons d'obtenir de la lumière blanche à partir de diodes électroluminescentes, comme l'a décrit E. Schubert<sup>31</sup>. Les solutions les plus couramment envisagées sont schématisées à la figure 1-16<sup>31</sup>. Dans la suite du manuscrit, nous nous intéresserons essentiellement aux méthodes impliquant l'association de DELs et tout particulièrement à celles combinant une diode (bleue ou UV) avec des luminophores<sup>4,35,38,40,65</sup>.

---

<sup>61</sup> J.P. Zhang, A. Khan, W.H. Sun, H. M. Wang, C.Q. Chen & coll., *Appl. Phys. Lett.* **81**, pp. 4392-4394 (2002) « Pulsed atomic-layer epitaxy of ultrahigh-quality  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  structures for deep ultraviolet emissions below 230 nm »

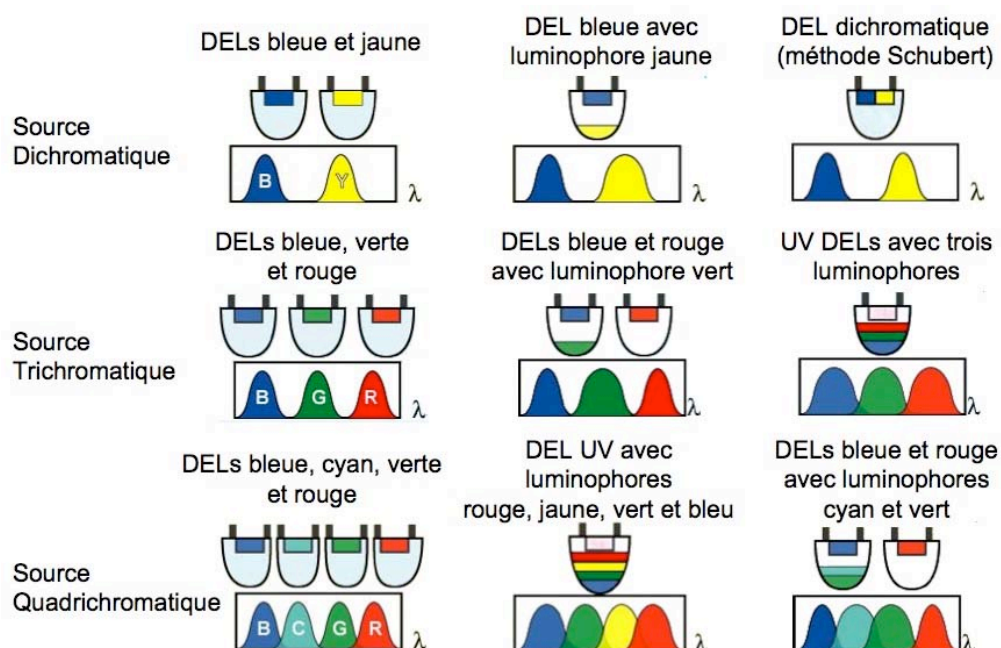
<sup>62</sup> X. Hu, J. Deng, J.P. Zhang, Y. Bilenko, T. Katona & coll., *Phys. Stat. Sol. (a)* **203**, pp.1815-1818 (2006) « Deep ultraviolet light-emitting diodes »

<sup>63</sup> Y. Taniyasu, M. Kasu & T. Makimoto, *Nature* **441**, pp.325-328 (2006) « An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres »

<sup>64</sup> R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, *Proc. SPIE* **3938**, pp. 30-41 (2000) « White light emitting diodes for illumination »

<sup>65</sup> R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, M.R. Krames & T. Trottier, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8**, pp.339-345 (2002) « High-Power Phosphor-Converted Light-Emitting Diodes Based on III-Nitrides »

---

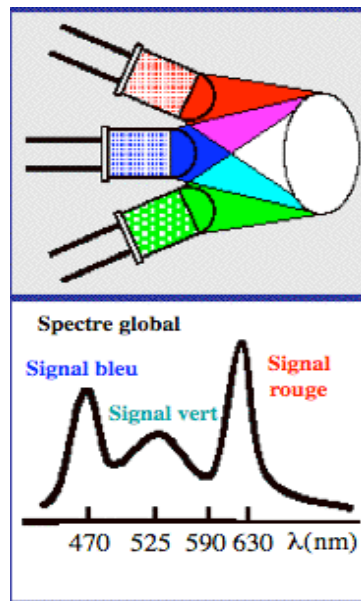


**Figure 1-16 :** Solutions possibles pour obtenir une lumière blanche à partir de DEL(s)

L'obtention d'une lumière blanche par association de DELs de couleurs peut être réalisée à l'aide de diodes rouges, vertes et bleues comme l'illustre le schéma de la figure 1-17. Le spectre d'émission global s'étend sur l'ensemble du domaine du visible ce qui montre que la couleur produite est proche du blanc. La lumière blanche peut également être obtenue à partir de deux DELs bleue et jaune (on parle de « méthode Schubert »)<sup>66</sup> ou à partir de plus de trois DELs<sup>67</sup>, ce qui permet, là encore, de couvrir une grande partie du domaine du visible. Les diodes sont rassemblées dans un même luminaire, spot ou « tableau » à DELs. La couleur finale émise par ce luminaire dépend du nombre relatif de chaque type de DELs. Ces « tableaux » à DELs sont utilisés dans le rétro-éclairage des écrans LCD.

<sup>66</sup> [www.led-fr.net](http://www.led-fr.net)

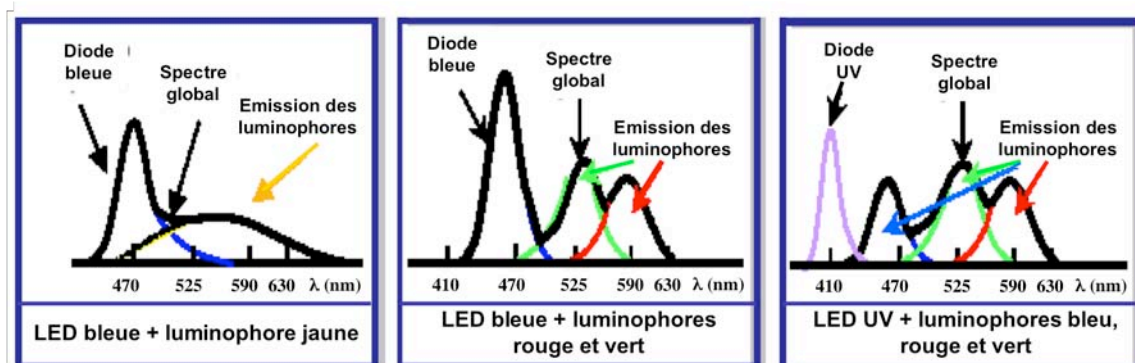
<sup>67</sup> Z. Lei, G. Xia, L. Ting, G. Xiaoling, L.Q. Ming & S. Guangdi, *Microelectron. J.*, sous presse - « Color rendering and luminous efficacy of trichromatic and tetrachromatic LED-based white LEDs »



**Figure 1-17 :** Association de DELs de couleurs pour obtenir une lumière blanche

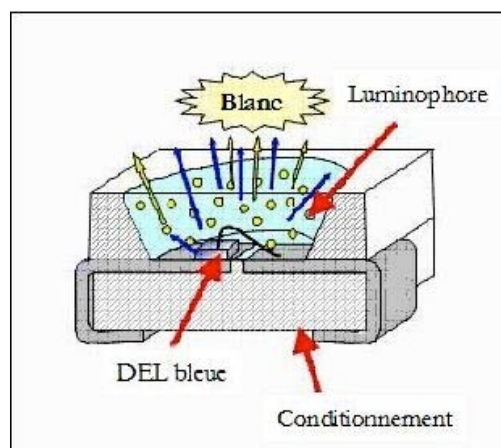
Parmi les solutions envisagées pour obtenir une lumière blanche à partir de DELs, l'association de diodes est celle qui conduit au rendement lumineux le plus important et celle qui offre l'éventail de couleurs le plus large grâce à une grande versatilité<sup>53</sup>. Cependant, le fait d'associer plusieurs DELs multiplie le coût de l'appareillage et entraîne des problèmes de maintenance en raison notamment de conditions d'utilisation différentes pour chaque type de DELs (intensité, durées de vie...). Enfin, cette solution présente l'inconvénient de fournir une lumière dont la couleur varie selon l'angle auquel se place le « spectateur ». Par conséquent, d'autres solutions ont été envisagées pour obtenir la lumière blanche, en combinant par exemple une seule diode avec un ou plusieurs matériaux luminescents.

La figure 1-18 illustre les méthodes basées sur cette association (diode + luminophore) les plus communément rencontrées.



**Figure 1-18 :** Spectres d'émission schématisant l'association d'une DEL (bleue ou UV) et de matériaux luminescents afin d'obtenir une lumière blanche

Le premier cas correspond à l'association d'une diode bleue et d'un luminophore jaune absorbant dans le bleu. Le spectre d'émission global couvre alors une grande partie du domaine du visible, produisant ainsi une lumière proche du blanc comme l'illustre le schéma représenté à la figure 1-19.



**Figure 1-19 :** Schéma de fonctionnement d'une diode blanche

C'est sur ce principe que sont basées la majorité des diodes blanches commercialisées<sup>33,35</sup> ; le luminophore généralement utilisé est le  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  plus communément désigné par  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ <sup>35,40,45,65,68</sup>. Ce matériau luminescent est particulièrement bien adapté à cette application car il possède une large bande d'absorption dans le bleu, caractéristique de la transition  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans la matrice YAG. De plus, au sein de la matrice YAG, l'émission de la fluorescence du  $\text{Ce}^{3+}$  est décalée vers les grandes longueurs d'onde suite à l'effet du champ cristallin<sup>36,69</sup> ; en effet, tandis que le rayonnement émis par le  $\text{Ce}^{3+}$  est généralement situé dans les domaines de l'UV ou du bleu, le YAG :Ce conduit à l'émission d'un rayonnement jaune (voir figure 1-19). Cette émission jaune se combine parfaitement à celle de la diode bleue pour donner la lumière blanche. La figure 1-20 montre la photographie d'une diode blanche commerciale composée d'une diode bleue et de YAG :Ce tandis que la figure 1-21 présente le spectre d'émission correspondant.

Malgré une efficacité lumineuse relativement élevée (autour de  $30 \text{ lm/W}^{65}$  en moyenne et jusqu'à  $75 \text{ lm/W}$  pour les diodes blanches les plus récentes- CREE Xlamp 7090 XR-E<sup>70</sup>), ces diodes restent peu utilisées pour l'éclairage (6% du marché des diodes étaient destinés à l'éclairage en 2005<sup>70</sup>) en grande partie à cause de leur indice de rendu de couleur (IRC) insuffisant. L'IRC de ces diodes est en effet de l'ordre de 65 à 75 alors qu'une valeur minimale de 80 est requise pour l'application lampe (éclairage domestique en particulier). Cette caractéristique peut s'expliquer par une intensité d'émission

<sup>68</sup> S. Aanegola, J. Petroski, & E. Radkov, *Oe Magazine* **Octobre 2003**, pp.16-18 (2003) « Let there be light »

<sup>69</sup> G. Blasse & B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.

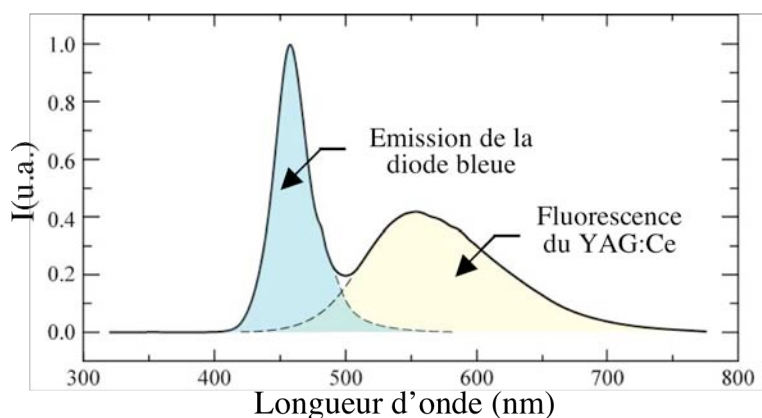
<sup>70</sup> F. Lévy, CEA/LETI/ Département Optronique, Séminaire ISTM Cristaux, 8 janvier 2007, « Le marché des Diodes ElectroLuminescentes pour l'éclairage »



insuffisante dans le domaine du rouge (autour de 700nm) comme on peut le noter sur le spectre présenté à la figure 1-21.



**Figure 1-20 :** Photographie d'une diode blanche réalisée à partir d'une diode bleue et de YAG :Ce



**Figure 1-21 :** Spectre d'émission d'une diode blanche commerciale classique basée sur la combinaison d'une diode bleue et du matériau luminescent YAG :Ce

Diverses solutions ont été envisagées pour remédier à ce problème soit en ajustant la formulation de la matrice<sup>35,53,65,71</sup> (substitution de Y par Gd ou encore incorporation de Tb) de façon à déplacer le signal d'émission vers les grandes longueurs d'onde, soit en ajoutant un luminophore rouge<sup>40,65,71</sup> (codopage par du  $\text{Pr}^{3+}$  notamment). Ces travaux ont permis d'atteindre des valeurs d'IRC supérieures à 80 mais ce au détriment du rendement lumineux. D'autres luminophores tels que  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ <sup>72</sup>,  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ <sup>73</sup> ou encore  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ <sup>74</sup> ont également été élaborés afin de remplacer le YAG :Ce dans ces diodes blanches. Il en résulte généralement une augmentation de l'efficacité lumineuse qui s'accompagne d'une baisse significative de l'IRC. Notons également le développement de diodes basées sur du  $\text{ZnS}$ <sup>52</sup>.

<sup>71</sup> H.S. Jang, W.B. Im, D.C. Lee, D.Y. Jeon & S.S. Kim, *J. Lumin.*, sous presse « Enhancement of red spectral emission intensity of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white light »

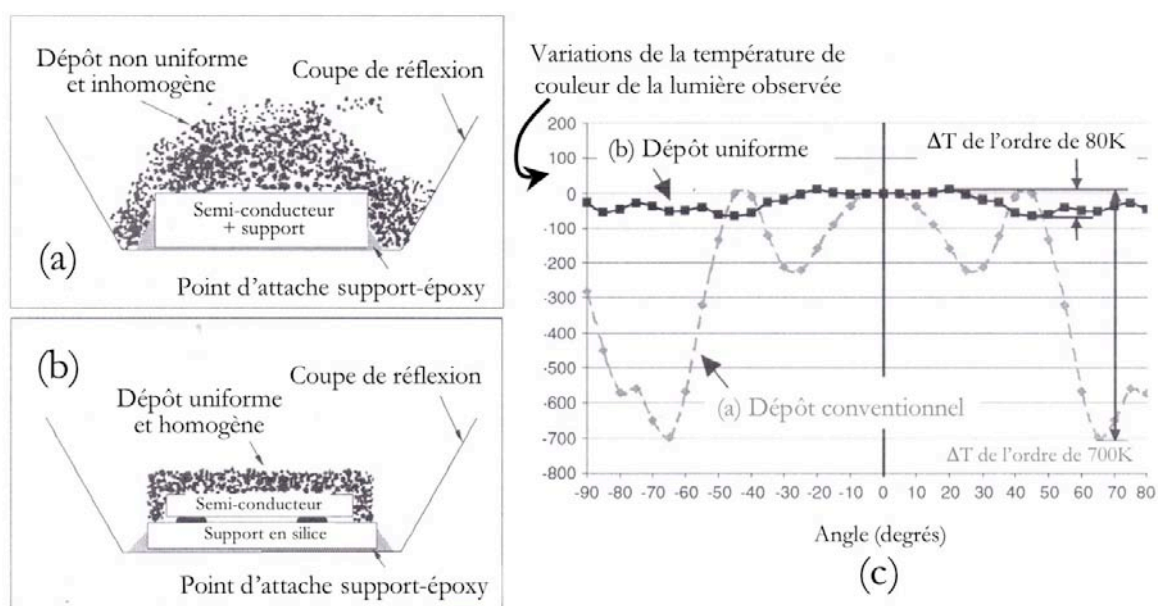
<sup>72</sup> R. Xie, N. Hirotsaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto & M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* **84**, pp.5404-5406 (2004) «  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlO}$  : A yellow phosphor for white light-emitting diodes »

<sup>73</sup> J.K. Park, C.H. Kim, S.H. Park, H.D. Park & S.Y. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **84**, pp.1647-1649 (2004) « Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes »

<sup>74</sup> J.K. Park, M.A. Lim, C.H. Kim, H.D. Park, J.T. Park & S.Y. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **82**, pp.683-685 (2003) « White light-emitting diodes of GaN-based  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  and the luminescent properties »



Toutefois, grâce à sa grande stabilité et au maintien de son efficacité dans le temps<sup>65</sup>, le YAG :Ce reste le luminophore le plus utilisé dans ce type de diodes. Les performances de ces diodes sont encore perfectibles, comme Philips Lumileds a pu le démontrer en modifiant la technique de dépôt du luminophore sur la diode, permettant ainsi de contrevenir à la variation de la température de couleur de la lumière émise en fonction de l'angle de vue<sup>39,40</sup> (voir figure 1-22). Cette méthode de dépôt nécessite une construction de la DEL de type flip-chip pour laquelle la puce semi-conductrice est assemblée face contre le support de manière à ce que sa surface en contact avec le revêtement de luminophore ne présente aucun fil de liaison. L'emploi d'un dépôt uniforme permet de réduire de façon très importante les variations de température de couleur de la lumière observée (division par  $\sim 10$ ).



**Figure 1-22 :** (a) Vue en coupe d'une DEL blanche réalisée en déposant une goutte de solution d'encapsulant contenant le luminophore sur la puce de la diode bleue ; (b) Vue en coupe d'une DEL blanche réalisée en déposant un revêtement uniforme et homogène du matériau luminescent directement sur la puce assemblée en « flip-chip » contre le support ; (c) Variation de la température de couleur de la lumière observée en fonction de l'angle de point de vue pour les DELs présentées en (a) et (b).

Malgré les nombreux travaux de recherche menés sur ces diodes, quelques problèmes persistent : une valeur insuffisante pour l'IRC (si l'on veut maintenir un flux lumineux important), à laquelle s'ajoute une chromaticité dépendante du courant d'utilisation, ainsi que l'existence d'un halo bleu au centre de la lumière émise<sup>53</sup>. Ces inconvénients ont motivé en partie le développement d'autres types de diodes blanches.

Ainsi, le deuxième cas présenté à la figure 1-18 représente l'association d'une diode bleue avec deux luminophores rouge et vert. Cette solution a suscité beaucoup d'intérêt et de nombreuses matrices ont

été envisagées, principalement des sulfures<sup>75,76,77</sup>. Cette méthode permet d'obtenir une lumière blanche dont l'IRC est très élevé (plus de 90) mais dont l'efficacité lumineuse est relativement basse (de l'ordre de 15 lm/W soit au moins deux fois plus faible que les diodes blanches utilisant le YAG :Ce)<sup>76</sup>.

La troisième solution envisagée (cf. figure 1-18) présente une approche analogue à celle des lampes fluorescentes trichromatiques puisqu'il s'agit de convertir le rayonnement émis par une diode électroluminescente UV en lumière blanche par le biais de matériaux luminescents. Cette approche suscite d'autant plus d'intérêt que le marché des DELs UV et DUV est en pleine effervescence<sup>52,56</sup> : on trouve en effet des diodes émettant à des longueurs d'onde variant de 210 nm à 400 nm, ce qui multiplie les possibilités concernant les luminophores utilisables. De plus, contrairement aux systèmes basés sur les diodes bleues, l'émission de la diode UV participe uniquement à l'excitation des luminophores et non à la génération de la lumière blanche. Le fait d'utiliser trois luminophores présente également l'avantage de pouvoir contrôler de façon plus précise les caractéristiques optiques de la lumière finale<sup>53,78</sup>. Un autre point fort de cette méthode réside dans la stabilité de la couleur émise par la diode UV, ce qui n'est pas forcément le cas pour une diode bleue<sup>68</sup>. Notons que, du fait de leur développement récent, les caractéristiques des diodes DUV restent, quant à elles, encore peu stables dans le temps.

On peut donc entrevoir la possibilité d'obtenir une lumière blanche de meilleure qualité en termes de rendement lumineux et d'IRC. Les travaux de recherche menés sur cette association [diode UV + luminophore(s)] se sont orientés à la fois vers

- l'élaboration de luminophores bleus, rouges et verts<sup>4,54,77,79,80,81,82</sup> excitables dans l'UV et dont la combinaison fournit la lumière blanche.

<sup>75</sup> Y.D. Huh, J.H. Shim, Y. Kim & Y.R. Do, *J. Electrochem. Soc.* **150**, pp.H57-H60 (2003) « Optical properties of three-band white light emitting diodes »

<sup>76</sup> H. Wu, X.M. Zhang, C.F. Guo, J. Xu, M.M. Wu & Q. Su, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **17**, pp.1160-1162 (2005) « Three band white light from InGaN-based blue LED chip precoated with green/red phosphors »

<sup>77</sup> X. Zhang, J. Wang, J. Zhang & Q. Su, *Mater. Lett.* **61**, pp. 761-764 (2007) « Photoluminescence properties of Eu<sup>2+</sup> doped Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub> phosphor for white light emitting diodes »

<sup>78</sup> D.A. Steigerwald, J.C. Bhat, D. Collins, R.M. Fletcher, M.O. Holcomb & coll., *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8**, pp.310-320 (2002) « Illumination with solid-state lighting technology »

<sup>79</sup> J.K. Sheu, S.J. Chang, C.H. Kuo, Y.K. Su, L.W. Wu & coll., *IEEE Photonics Technol. Lett.* **15**, pp.18-20 (2003) « White light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors »

<sup>80</sup> C.H. Kuo, J.K. Sheu, S.J. Chang, Y.K. Su, L.W. Wu & coll., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **42**, pp.2284-2287 (2003) « n-UV + Blue/Green/Red White Light Emitting Diode Lamps »

<sup>81</sup> Z.L. Wang, H.B. Liang, M.L. Gong & Q. Su, *Electrochem.Solid-State Lett.* **8**, pp.H33-H35 (2005) « A potential red-emitting phosphor for LED solid-state lighting »

- l'obtention de matrices dont le rayonnement sous UV permet de couvrir l'ensemble du domaine du visible grâce à un codage judicieux  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou encore  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ <sup>83,84</sup>.

De grands progrès restent encore à faire afin de venir concurrencer les diodes blanches au YAG : Ce mais cette solution semble être la plus prometteuse<sup>4,53,78</sup>.

Le tableau suivant rassemble les diodes blanches les plus communément rencontrées en 2000 et résume le principe utilisé<sup>52</sup> :

Méthode	Source d'excitation	Matériaux	Principe
Une diode + luminophores	DEL bleue	InGaN/YAG ou diode basée sur ZnS	La diode bleue excite un luminophore émettant dans le jaune
	DEL UV	InGaN/luminophores rouge, vert et bleu	Les luminophores convertissent le rayonnement UV de la diode en lumière visible (approche analogue aux lampes fluorescentes)
Associations de diodes	DELs bleue et jaune	InGaN, N :GaP ou AlInGaP	Les diodes placées dans un même boîtier émettent deux rayonnements complémentaires
	DELs bleue, vert et rouge	InGaN, AlInGaP, AlGaS	Des diodes émettant les trois couleurs primaires sont placées dans un même boîtier

**Tableau 1-5 :** Méthodes d'obtention d'une lumière blanche à partir de DELs et matériaux utilisés

Nous venons de voir qu'il existe de nombreuses façons d'obtenir de la lumière blanche à partir de diodes électroluminescentes. Mais pourquoi un tel engouement pour les DELs ??

### ➤ Les DELs, sources d'éclairage de demain ?

Bien que leurs caractéristiques en termes de rendu de couleurs et d'efficacité lumineuse ne soient pas encore optimisées, les diodes électroluminescentes apparaissent comme la source d'éclairage la plus prometteuse pour les années à venir. Le tableau 1-6 regroupe les caractéristiques techniques des sources d'éclairage les plus couramment utilisées et présente les progrès espérés dans les prochaines années concernant les DELs<sup>70,85</sup>.

<sup>82</sup> Z.C. Wu, J.X. Shi, J. Wang, M.L. Gong & Q. Su, *J. Solid-State Chem.* **179**, pp.2356-2360 (2006) « A novel blue-emitting phosphor  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  for white LEDs »

<sup>83</sup> J.S. Kim, P.E. Jeon, Y.H. Park, J.C. Choi, H.L. Park & coll., *Appl. Phys. Lett.* **85**, pp.3696-3698 (2004) « White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white emitting phosphor »

<sup>84</sup> J.A. Gonzalez-Ortega, E.M. Tejeda, N. Perea, G.A. Hirata, E.J. Bosze & J. McKittrick, *Opt. Mater.* **27**, pp.1221-1227 (2005) « White light emission from rare-earth activated yttrium silicate nanocrystalline powders and thin films »

<sup>85</sup> Rapport rédigé par le cabinet Sidler et la société Enertech ([www.perso.club-internet.fr/sidler](http://www.perso.club-internet.fr/sidler)), octobre 2003.

Source d'éclairage		Efficacité (lm/W)	Rendement	Durée de vie (kh)	Indice de rendu des couleurs (IRC)	Solidité	Prix de revient (\$/Mlm.h)
Lampe à incandescence		5-15	2,5 à 4%	1	100	Mauvaise	5,6
Lampe à halogène		10-25	3 à 6%	2	100	Mauvaise	
Tube fluorescent		70-120	12,5 à 24%	10-20	85	Mauvaise	1
Lampe fluocompacte		50-95		12	85	Mauvaise	
Lampe à décharge (sodium)		38-150	9,5 à 28%	15-20	65	Mauvaise	0.8
DEL	2002	20	5%	20	65-75 (bleue)	Très bonne	15,5
	2007	75	19%	20-50	65-85 (bleue) 85 (UV)		2,2
	2012	150	37,5%	100	>90		0,8
	2020	200	50%	100	>90		0,5

**Tableau 1-6 :** Caractéristiques techniques des principales sources d'éclairage<sup>66,70,85</sup> (Mlm : mégalumen)

Le tableau suivant regroupe, quant à lui, les principaux avantages et inconvénients des diodes électroluminescentes blanches<sup>85</sup>.

Avantages	Inconvénients
Allumage instantané (contrairement aux lampes ou tubes fluorescents).	Coût d'investissement supérieur aux solutions traditionnelles.
Durée de vie très longue, moins de maintenance.	Faible qualité d'éclairage : l'IRC est, pour les DELS blanches les plus répandues, inférieur à 65.
Fiabilité : grande résistance aux chocs et vibrations.	Phénomène de « halo » sur les DELs blanches à partir de lumière bleue.
Insensibilité aux allumages répétés et aux basses températures.	Risque de danger pour les yeux en raison de la très forte luminance des DELs.
<b>Directivité</b> : l'angle d'émission des DELs actuelles peut varier de 15° à 120°. On peut donc obtenir au choix des éclairages très directs sans ajout de réflecteurs ou de lentilles (liseuses, torches), ou bien des éclairages beaucoup plus diffus.	Fréquemment, l'axe géométrique et l'axe optique des DELs ne sont pas confondus, ce qui entraîne de mauvaises performances optiques pour les tableaux de DELs.
Possibilité de contrôle de l' <b>intensité lumineuse</b> très facile, par simple variation de la tension d'alimentation.	
Possibilité de contrôle de la température de couleur (cas de l'association de DELs colorées).	
Utilisation possible à basse puissance et basse tension (utilisation directe sur batteries).	
Large gamme de couleurs possibles (sans utilisation de filtres).	
Petite taille et esthétique (par rapport aux CFL).	

Les diodes électroluminescentes blanches apparaissent d'ores et déjà comme des sources d'éclairage relativement efficaces et particulièrement économiques du fait de leur durée de vie, de leur solidité (renforcée par la présence du boîtier encapsulant) et de leur rendement (conversion d'énergie électrique en lumière). Toutefois, des progrès restent encore à faire en termes de rendus des couleurs ou d'efficacité lumineuse afin de pouvoir les utiliser en tant que lampes à usage domestique. Les enjeux socio-économiques liés à une utilisation généralisée de DELs comme sources d'éclairage sont nombreux. En 2002, on estimait<sup>86</sup> par exemple à plus de 100 milliards de dollars les économies d'énergie réalisables en utilisant de telles sources lumineuses. D'ici 2020, on peut espérer une baisse de 20 à 50% de la quantité d'électricité dédiée à l'éclairage<sup>53,65</sup> ainsi qu'une réduction significative des émissions de gaz à effet de serre. En effet, les DELs ne sont pas envisagées comme future source d'éclairage uniquement dans les foyers des pays développés mais aussi dans ceux de certains pays en voie de développement qui, jusqu'à présent, utilisent encore du kérosène ou du bois pour s'éclairer<sup>86,87</sup>.

L'action de l'association « Light Up The World », créée en 2002 par un professeur canadien, David Irvine-Halliday, permet de fournir un aperçu des enjeux socio-économiques liés à l'utilisation des DELs. Cette association a en effet équipé plusieurs dizaines de milliers de foyers dans le monde de lampes constituées de deux DELs, d'une cellule photovoltaïque solaire et d'une batterie rechargeable<sup>87</sup>. Ces dispositifs d'éclairage s'avèrent bien plus efficaces que les lampes à kérosène ou le bois tout en étant beaucoup moins chers sur du long terme, moins dangereux et plus écologiques (moins de gaz à effet de serre et moins de déforestation). Cette action a permis à de nombreuses populations pauvres d'améliorer leur quotidien et met en avant un aperçu des potentialités d'application offertes par les diodes électroluminescentes.

Les matrices aluminates, et notamment le YAG étudié au cours de ce travail de thèse, peuvent trouver des applications dans des domaines autres que l'éclairage comme l'illustrent les deux exemples qui seront développés dans le paragraphe suivant : les écrans à plasma et l'imagerie médicale.

### **B.3 Les dispositifs de visualisation**

#### **B.3.1 Les écrans à plasma**

Les écrans à plasma, également appelés « panneaux à plasma » (PAP) sont des dispositifs de visualisation récents caractérisés par l'utilisation d'un plasma néon-xénon comme source d'excitation, à l'image des lampes sans mercure présentées au paragraphe B.2.5.a).

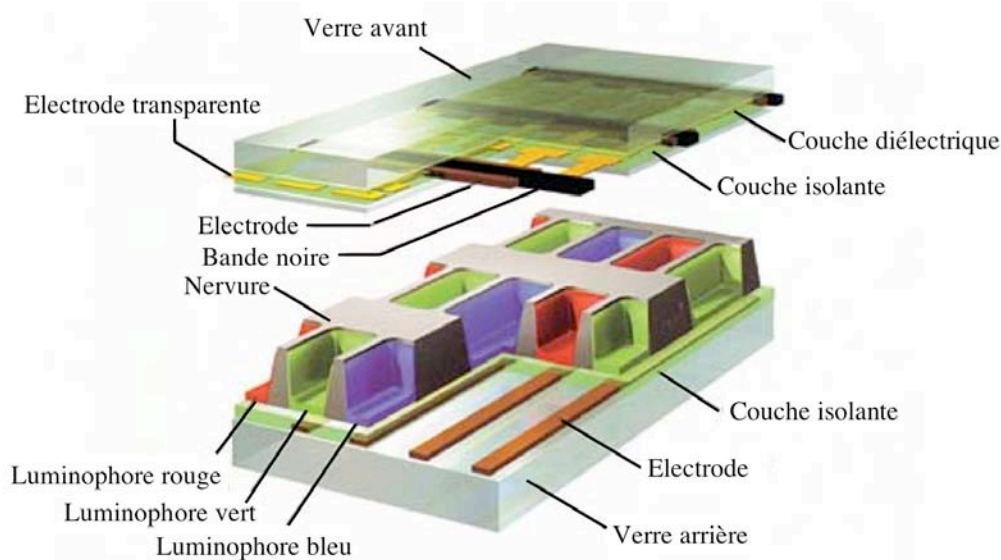
---

<sup>86</sup> E. Mills, *Light & Engineering* **10**, pp.5-10 (2002) « Global lighting energy savings potential »

<sup>87</sup> Site de l'Association « Light Up the World » créée en 2002 par David Irvine-Halliday [www.lutw.org](http://www.lutw.org)

C'est le besoin d'écrans de télévision toujours plus grands tout en gardant un faible encombrement qui a motivé le développement de cette technologie. Le principe de fonctionnement de ces écrans est similaire à celui présenté pour la lampe plane Planon® (page 26) mis à part que le mélange gazeux généralement utilisé présente la composition suivante : 90%Ne/10%Xe<sup>1,4,17,88</sup>. Le plasma produit un rayonnement dont le spectre d'émission est présenté à la figure 1-9.

Un écran à plasma de type alternatif est constitué de deux dalles de verre formant une enceinte au sein de laquelle est enfermé le mélange de gaz rares qui produit une décharge dans le domaine de l'ultraviolet du vide<sup>1,17</sup>. Les faces internes des dalles sont recouvertes d'un réseau d'électrodes, d'une couche diélectrique ainsi que d'une couche isolante de MgO permettant de protéger les électrodes du milieu gazeux (voir figure 1-23). Les deux dalles sont assemblées de manière à ce que les deux réseaux d'électrodes soient perpendiculaires tout en conservant un espace d'une centaine de microns d'épaisseur entre les dalles. Les points d'intersection des électrodes permettent de définir des cellules qui seront le siège de décharges plasma.

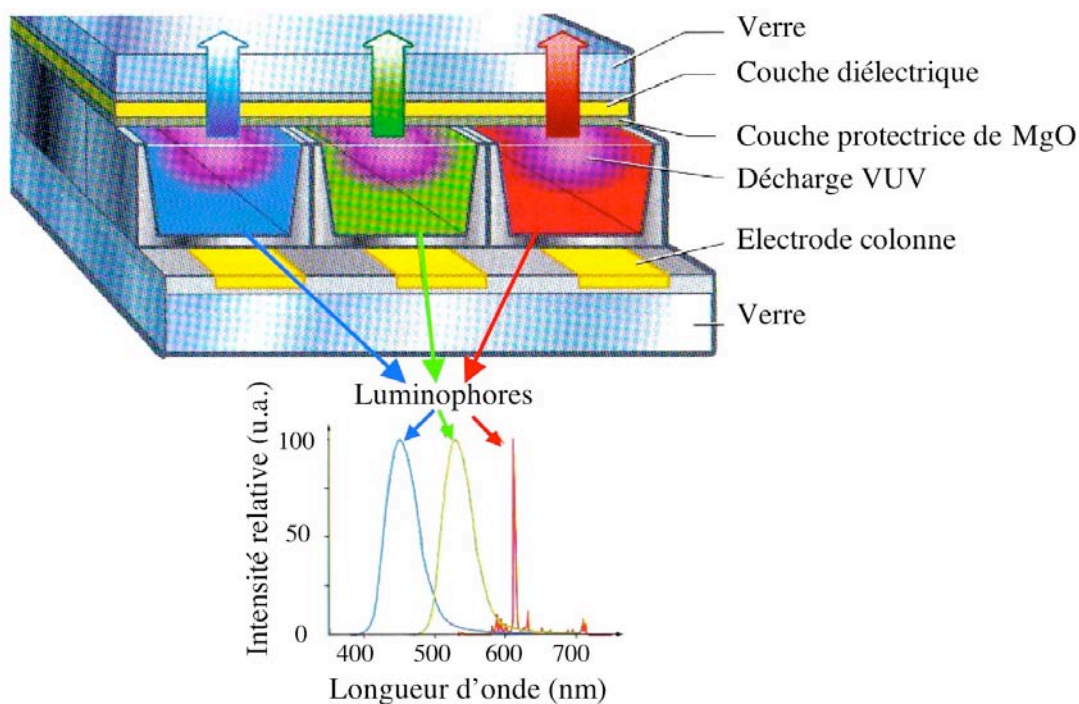


**Figure 1-23** : Schéma de la structure d'un panneau à plasma

Une couche de matériaux luminescents déposés sur la face interne des dalles permet l'obtention de la couleur. Au sein de chaque cellule, le rayonnement VUV produit par le mélange gazeux excite la luminescence d'un luminophore émettant l'une des trois couleurs primaires (vert, rouge ou bleu). Ces cellules, aussi appelées « sous-pixels », sont regroupées par trois dans un pixel, de façon à obtenir une lumière dont les caractéristiques soient modulables comme l'illustre la figure 1-24. Toute la difficulté réside dans le contrôle précis du niveau de luminance de chaque cellule de plasma tout au long de la durée de vie de l'écran. En effet, une décharge électrique dans un gaz rare est un phénomène instable

<sup>88</sup> N. Nakayama & S. Andoh, *Proc. SID* **1**, pp.61-66 (1972) « Design of a Plasma Display Panel »

qu'il faut ici maîtriser avec précision pour reproduire avec cohérence l'ensemble des valeurs d'une image. Outre la possibilité de réaliser des écrans de grande taille (jusqu'à 1,5 m), les PAP offrent l'avantage d'un grand angle de vision et d'une forte luminance<sup>1</sup>. En revanche, leur consommation électrique est élevée et leur fabrication est coûteuse du fait de la complexité du dispositif.



**Figure 1-24 :** Vue en coupe d'un pixel constitué de trois cellules contenant chacune un luminophore émettant l'une des trois couleurs primaires. Spectres d'émission caractéristiques des rayonnements émis par ces luminophores après décharge dans le domaine de l'ultraviolet du vide (VUV)

Les luminophores utilisables dans ce type de dispositifs doivent répondre à quelques conditions parmi lesquelles<sup>5,18</sup> :

- Une importante **stabilité** sous excitation VUV avec une durée de vie supérieure à 30000 heures<sup>5</sup>.
- Un **rendement lumineux élevé** de façon à mettre au point un dispositif efficace et à faible consommation énergétique.
- Un **temps de déclin court** afin d'éviter le phénomène de « traîne » ou de rémanence sur l'écran. Typiquement, ce temps de déclin doit être inférieur à 10 ms<sup>17</sup> et même à 5 ms pour les écrans haute résolution<sup>5</sup>.
- Des **coordonnées trichromatiques adaptées** afin de couvrir la gamme de couleurs la plus large possible ; pour le luminophore bleu par exemple, celles-ci doivent être telles que<sup>17</sup>:  $x < 0.15$  et  $y < 0.06$ .



- Une **morphologie des particules optimisée** selon le mode de dépôt utilisé<sup>5</sup>. Généralement, une granulométrie fine et monodisperse est requise afin de garantir une résolution d'image homogène et de bonne qualité<sup>18</sup>.

Les luminophores les plus couramment utilisés dans les panneaux à plasma sont<sup>5,17</sup> :

- Pour le rouge :  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Y(V,P)}\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$
- Pour le vert :  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ ,  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$
- Pour le bleu :  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM)  $\text{BaMgAl}_{12}\text{O}_{23}:\text{Eu}^{2+}$

Ces matériaux présentent malheureusement des rendements lumineux insuffisants et sont sujets à un vieillissement prématuré qui conduit à une altération de la qualité de l'image<sup>17</sup>. Ces inconvénients sont amplifiés par le fait que les trois types de luminophores réagissent de façons différentes ce qui pose un problème supplémentaire de maintenance. En effet, tandis que le luminophore rouge possède un bon rendement lumineux et supporte bien le vieillissement sous décharge VUV, le luminophore bleu présente, quant à lui, un rendement sensible au procédé de fabrication des PAP. De plus, il vieillit beaucoup plus rapidement<sup>17,89</sup> que les autres, induisant un phénomène de marquage. Ces désagréments engendrent un surcoût à la production et donc un prix de vente relativement élevé, alors que ces PAP ont une durée de vie limitée (de 5 à 10 ans).

Afin de commercialiser des écrans à plasma fiables et à des prix accessibles par le grand public, de nombreux travaux de recherche sont menés<sup>4,5,17,18</sup> sur la synthèse de nouveaux matériaux<sup>90,91,92</sup> ou l'amélioration des matériaux existants, notamment grâce au développement de nouvelles méthodes de synthèse<sup>93,94,95</sup>.

<sup>89</sup> H.C. Lu, H.K. Chen, T.Y. Tseng, W.L. Kuo, M.S. Alam & B.M. Cheng, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, pp.983-985 (2005) « Photoluminescence of phosphors for PDP with VUV excitation »

<sup>90</sup> D.S. Xing, M.L. Gong, X.Q. Qiu, D.J. Yang & K.W. Cheah, *Mater. Lett.* **60**, pp.3217-3220 (2006) « A bluish green barium aluminate phosphor for PDP application »

<sup>91</sup> Z.H. Zhang, Y.H. Wang, Y. Hao & W.J. Liu, *J. Alloys Compd.*, sous presse (2007) « Synthesis and VUV photoluminescence of green-emitting  $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$  phosphor for PDP application »

<sup>92</sup> D.S. Xing, K.W. Cheah, P.Y. Cheng, J. Xu, J.X. Shi & coll., *Solid State Comm.* **134**, pp.809-813 (2005) « A novel blue magnesium strontium aluminate-based phosphor for PDP application »

<sup>93</sup> L.E. Shea Rohwer and R.J. Walko, *Handbook of luminescence, Display Materials and Devices Vol. 3*, American Scientific Publishers, 2003, pp.157-209 « Synthesis and Characterization of Phosphors for Flat-Panel Displays »

<sup>94</sup> J.G. Mahakhode, S.J. Dhoble, C.P. Joshi & S.V. Moharil, *J. Alloys Compd.*, sous presse (2007) « Combustion synthesis of phosphors for plasma display panels »

<sup>95</sup> C. Xiangzhong, Z. Weidong, Z. Xiyang, X. Tian, L. Zhen & coll., *J. Rare Earths* **24**, pp.719-723 (2006) « Synthesis of spherical  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  phosphor using W/O emulsion system »



Dans le cadre des travaux menés au cours de cette thèse sur des luminophores applicables dans une nouvelle génération de lampes propres, les matrices aluminates élaborées apparaissent aussi comme des luminophores intéressants pour une application dans les écrans à plasma du futur.

### B.3.2 L'imagerie médicale

Nous nous intéresserons ici uniquement aux écrans intensificateurs de rayons X utilisés en radiographie X et tomographie X pour obtenir des supports-films aidant au diagnostic. Les matériaux luminescents utilisés dans ce type de dispositif sont appelés « matériaux scintillateurs » et forment une classe particulière de luminophores utilisables sous des excitations très énergétiques (rayons X,  $\gamma$ ...).

Depuis la découverte des rayons X par Röntgen au XIX<sup>ème</sup> siècle et leur première application dans le domaine de l'imagerie médicale (en témoigne la figure 1-25), l'utilisation de matériaux scintillateurs est en constant développement<sup>1,96,97,98,99</sup>.



**Figure 1-25** : Image radiographique de la main de Mme Röntgen prise en 1895<sup>1</sup> On distingue bien l'alliance à l'annulaire

Les travaux de recherche menés dans ce domaine ont principalement pour but de limiter les doses de rayonnements reçus par les patients et le personnel médical (manipulateurs entre autres) en

---

<sup>96</sup> S.E. Derenzo, M.J. Weber, E. Bourret-Courchesne & M.K. Klintenberg, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **505**, pp.111-117 (2003) « The quest for ideal inorganic scintillator »

<sup>97</sup> C.W.E. Van Eijk, *Phys. Med. Biol.* **47**, pp.R85-R106 (2002) « Inorganic scintillators in medical imaging »

<sup>98</sup> P. Lecoq & M. Korzhik, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **49**, pp.1651-1654 (2002) « New inorganic scintillation materials development for medical imaging »

<sup>99</sup> R. Nutt, *Mol. Imaging Biol.* **4**, pp.11-26 (2002) « The History of Positron Emission Tomography »

diminuant à la fois le temps d'exposition et l'intensité des rayons X utilisés<sup>100</sup>. Cet objectif nécessite d'augmenter la sensibilité des émulsions déposées sur les films révélateurs ou de mettre au point de nouveaux dispositifs permettant la conversion des rayons X en photons détectables par des appareils à réponse numérisable (photomultiplicateur ou encore caméra CCD).

Les matériaux susceptibles d'être utilisés dans ce but doivent présenter les propriétés suivantes<sup>29,101</sup> :

- Ils doivent posséder une **section efficace d'absorption élevée** dans le domaine des rayons X couplée à un **fort pouvoir émissif** afin de minimiser les doses d'exposition tout en garantissant une bonne résolution. On privilégie alors les matériaux denses composés d'éléments dont le numéro atomique est élevé.
- Leurs **propriétés de fluorescence** doivent être **adaptées** : leur spectre d'émission doit être compatible aux sensibilités des détecteurs tandis que leur temps de déclin doit être le plus court possible (10-100 ns) afin de réduire au maximum la durée d'enregistrement des clichés. Ils ne doivent pas non plus présenter de propriétés de rémanence.
- Leurs propriétés ne doivent en aucun cas s'altérer lors de leur utilisation dans la gamme d'énergies 5-60 KeV.
- Les poudres employées doivent être facilement dispersables et posséder une compacité importante, ainsi qu'une **stabilité chimique au rayonnement X et à l'humidité**, gage de durabilité.
- Le coût des matériaux utilisés ne doit pas être négligé.

Ces prérogatives ont limité l'usage de scintillateurs classiques tels que NaI:TI<sup>+</sup> (trop hygroscopique<sup>101</sup>), CdWO<sub>4</sub> (trop toxique et temps de déclin trop important<sup>101</sup>) ou encore Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (faible rendement de conversion X). D'autres scintillateurs, déjà utilisés dans des expériences de détection des particules en physique des hautes énergies, ont alors été envisagés<sup>102,103,104</sup> : LuAlO<sub>3</sub>

---

<sup>100</sup> S.L. Issler & C.C. Torardi, *J. Alloys Compd.* **229**, pp.54-65 (1995) « Solid-state chemistry and luminescence of X-ray phosphors »

<sup>101</sup> C.W.E. van Eijk, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **460**, pp.1-14 (2001) « Inorganic-scintillator development »

<sup>102</sup> N. Kalivas, I. Valais, G. Salemis, C. Karagiannis, D.A. Konstantinidis & coll., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **569**, pp.210-214 (2006) « Imaging properties of cerium doped Yttrium Aluminum Oxide (YAP:Ce) powder scintillating screens under X-ray excitation »

<sup>103</sup> J. Chval, D. Clément, J. Giba, J. Hybler, J.-F. Loude & coll., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **443**, pp.331-341 (2000) « Development of new mixed Lu<sub>x</sub>(RE<sup>3+</sup>)<sub>1-x</sub>AP:Ce scintillators (RE<sup>3+</sup>=Y<sup>3+</sup> or Gd<sup>3+</sup>): comparison with other Ce-doped or intrinsic scintillating crystals »

(LuAP),  $\text{YAlO}_3$  (YAP) ou encore  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO). Toutefois, leur coût prohibitif ainsi que leur qualité cristalline insuffisante pour assurer une réponse reproductible en tout point de l'espace ont constitué un frein à leur utilisation.

La recherche s'est alors orientée vers des céramiques caractérisées par des poudres polycristallines de faible porosité et présentant des tailles de grain fines et monodisperses. Du fait de leur densité élevée ( $>6 \text{ g.cm}^{-3}$ ), certains composés tels que  $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}^{100}$  ou encore  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ont ainsi suscité beaucoup d'engouement<sup>69</sup>. Cependant, ces matrices sont difficilement synthétisables par les techniques de céramisation classiques et leur rendement sous excitation X est faible.

D'importants progrès restent donc à réaliser en termes de rendement de conversion X-visible, soit en développant de nouvelles matrices, soit en utilisant des modes de synthèses permettant de contrôler la morphologie ou la mise en forme des matrices déjà utilisées. Par exemple, l'élaboration de couches minces de ces matériaux luminescents constitue une solution intéressante. Toute la difficulté d'une telle approche réside dans la capacité à concevoir des couches de scintillateurs épaisse et de bonne qualité en partant de matrices ayant une densité élevée.

Notons également que les processus de scintillation auxquels répondent les matériaux utilisés dans ce type d'applications peuvent également être mis à profit afin de réaliser des dalles scintillatrices pour l'éclairage public ou les panneaux publicitaires par exemple.

Pour ce type d'applications, les matrices aluminates, et plus particulièrement la matrice  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , nous ont paru fort intéressantes.

## C Propriétés de la matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)

Cette deuxième partie de chapitre sera consacrée non seulement à l'étude bibliographique des propriétés structurales et optiques de la matrice  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (dopée ou non par des ions de terres rares) mais aussi à celle des différents modes de synthèse utilisables pour obtenir cette matrice. L'étude du procédé de synthèse utilisé lors de mes travaux de recherche, le procédé sol-gel, sera particulièrement développée.

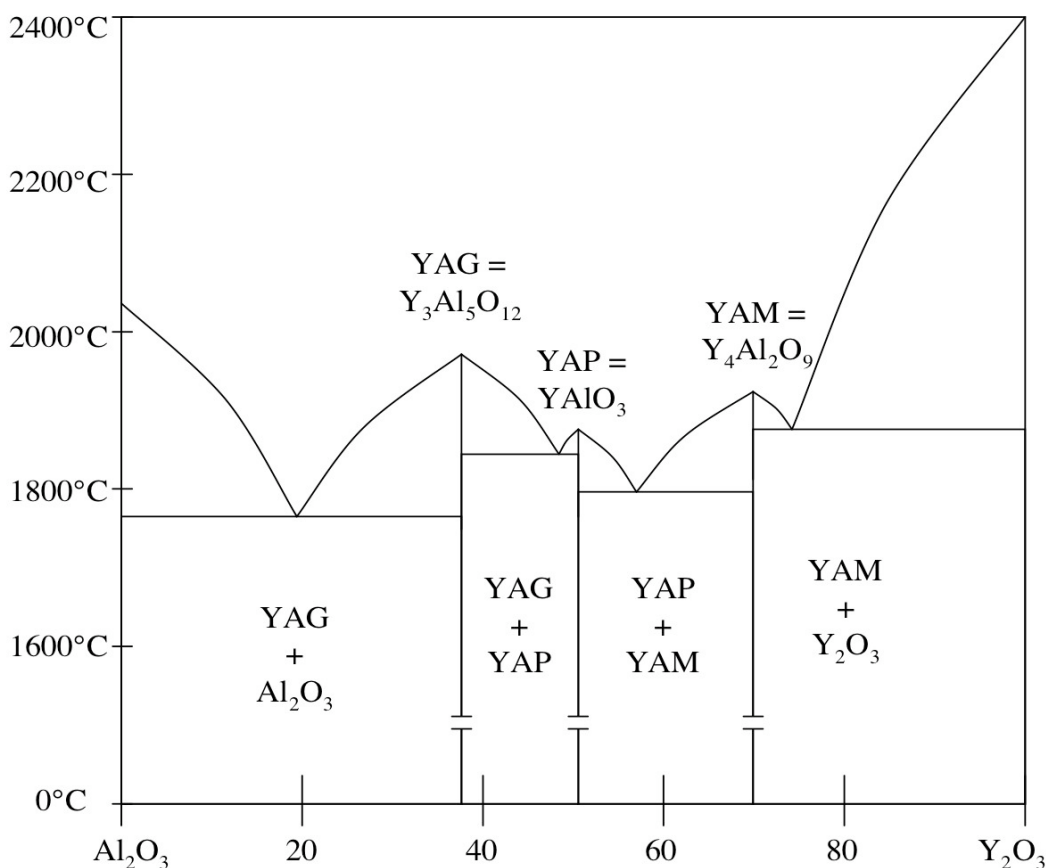
---

<sup>104</sup> I.G. Valais, I.S. Kandarakis, A. Konstantinidis, D.N. Nikolopoulos, I. Sianoudis & coll., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **569**, pp.201-204 (2006) « Evaluation of the light emission efficiency of  $\text{LYSO}:\text{Ce}$  scintillator under X-Ray excitation for possible applications in medical imaging »

## C.1 Structure et propriétés physiques

### C.1.1 Introduction

La matrice  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  est l'une des trois phases cristallines issues du système pseudo-binaire  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>105,106</sup>, les deux autres phases étant  $\text{YAlO}_3$  et  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (voir diagramme binaire établi par Abell *et al.*<sup>105</sup> représenté à la figure 1-26).



**Figure 1-26 :** Diagramme binaire du système  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ces trois phases sont respectivement appelées YAG, YAP et YAM du fait de leurs structures **g**renat cubique (ou **g**arnet en anglais), **p**erovskite orthorhombique et **m**onoclinique. Les études portant sur les conditions de stabilité de ces phases dans le système  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , rapportées par Cockayne<sup>107</sup> et

<sup>105</sup> J.S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne & B. Lent, *J. Mater. Sci.* **9**, pp.527-537 (1974) « An investigation of phase stability in the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  system »

<sup>106</sup> S.K. Ruan, J.G. Zhou, A.M. Zhong, J.F. Duan, X.B. Yang & M.Z. Su, *J. Alloys Compd.* **275-277**, pp.72-75 (1998) « Synthesis of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  phosphor by sol-gel method and its luminescence behaviour »

<sup>107</sup> B. Cockayne, *J. Less-Common Met.* **114**, pp.199-206 (1981) « The uses and enigmas of the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase system »

par Warshaw et Roy<sup>108</sup>, ont montré que les phases YAG et YAM sont stables tandis que la phase YAP est métastable.

### C.1.2 Structure

Les nombreuses études menées sur la structure du YAG, dopé<sup>109</sup> ou non<sup>110,111,112</sup>, ou sur la famille des grenats<sup>113,114,115,116,117</sup> ont montré que cette matrice appartient au groupe d'espace  $Ia\bar{3}d$  ( $O_h^{10}$ ) et cristallise dans un système cubique avec une maille de 12 Å de paramètre (voir tableau 1-7).

---

<sup>108</sup> I. Warshaw & R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.* **42**, pp.434-438 (1959) « Stable and metastable equilibria in the systems Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> »

<sup>109</sup> D. Pawlak, Z. Frukacz, Z. Mierczyk, A. Suchocki & J. Zachara, *J. Alloys Compd.* **275-277**, pp.361-364 (1998) « Spectroscopic and crystallographic studies of YAG :Pr<sup>4+</sup> single crystals »

<sup>110</sup> A. Emiraliev, A.G. Kocharov, R.V. Bakradze, I. Karimov & Z.I. Akhmedzhanov, *Kristallografiya KRISA* **21**, pp.211-213 (1976) « The Neutron diffraction redefinition of the coordinates of the atoms of oxygen in yttrio-aluminium garnet »

<sup>111</sup> L.I. Kazakova, G.M. Kuz'micheva & E.M. Suchkova, *Inorg. Mater.* **39**, pp.959-970 (2003) « Growth of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystals for jewelry »

<sup>112</sup> A.A. Kaminskii, H.J. Eichler, K. Ueda, S.N. Bagaev, G.M.A. Gad & coll., *Phys. Stat. Sol. (a)* **181**, pp.R19-R20 (2000) « Stimulated Raman Scattering in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystal »

<sup>113</sup> D. Geller & M.A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, pp.30-36 (1957) « The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, Y<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(FeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> »

<sup>114</sup> J. Dong & K. Lu, *Phys. Rev. B : Condens. Matter* **43**, pp 8808-8821 (1991) « Non-cubic symmetry in garnet structures studied using extended x-ray absorption fine-structure »

<sup>115</sup> S. Geller, G. P. Espinosa & P. B. Crandall, *J. Appl. Cryst.* **2**, pp.86-88 (1969) « Thermal expansion of yttrium and gadolinium iron, gallium and aluminum garnets »

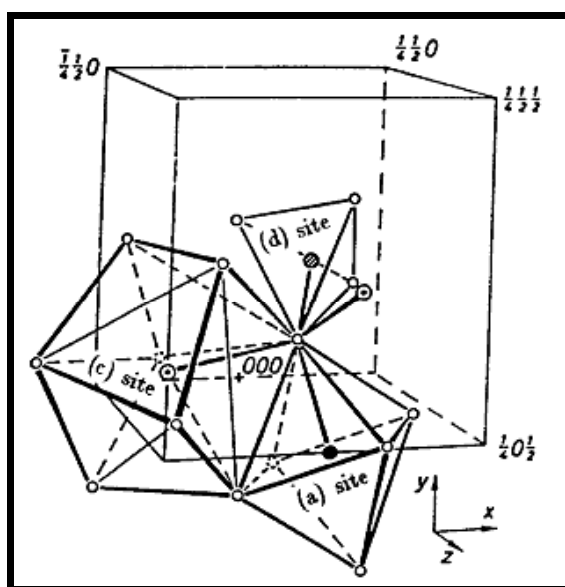
<sup>116</sup> F. Euler & J.A. Bruce, *Acta Crystallogr.* **19**, pp.971-978 (1965) « Oxygen Coordinates of Compounds with Garnet Structure »

<sup>117</sup> D. Rodic, M. Mitric, R. Tellgren & H. Rundlof, *J. Magn. Magn. Mater.* **232**, pp.1-8 (2001) « The cation distribution and magnetic structure of Y<sub>3</sub>Fe<sub>(5-x)</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>12</sub> »

Paramètre de maille a (Å)	Volume de la maille V (Å <sup>3</sup> )	Matrice	Référence
12,000 ± 0,004	/	YAG non dopé	116
12,002	/	YAG non dopé	118
12,0031 ± 0,0004	1729,34	YAG non dopé	117
12,008 ± 0,005	1731,5	YAG non dopé	110,115,119
12,0075 ± 0,0008 et 12,0119 ± 0,0009	/	YAG : Pr, Mg	109

**Tableau 1-7 :** Données cristallographiques concernant la matrice YAG

Chaque maille cubique élémentaire contient huit motifs formulaires<sup>112,114,120</sup> comme schématisé à la figure 1-27.

**Figure 1-27 :** Schéma<sup>114</sup> d'une maille cubique de YAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : (a) site octaédrique, (c) site dodécaédrique et (d) site tétraédrique

Les oxygènes forment en effet un réseau tridimensionnel dans lequel on trouve trois types de sites : dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques<sup>109,111-114,121</sup> de symétries  $D_2$ ,  $S_4$  et  $C_{3i}$  respectivement. Ces polyèdres sont distordus<sup>111,113</sup> : les octaèdres sont allongés alors que les tétraèdres sont comprimés. Tandis que les ions yttrium occupent les sites dodécaédriques, possédant ainsi 8 voisins, les ions

<sup>118</sup> M. Marezio, J.P. Remeika & P.D. Dernier, *Acta Crystallogr. B* **24**, pp.1670-1674 (1968) « Cation Distribution in  $Y_3Al_5GaO_{12}$  Garnet »

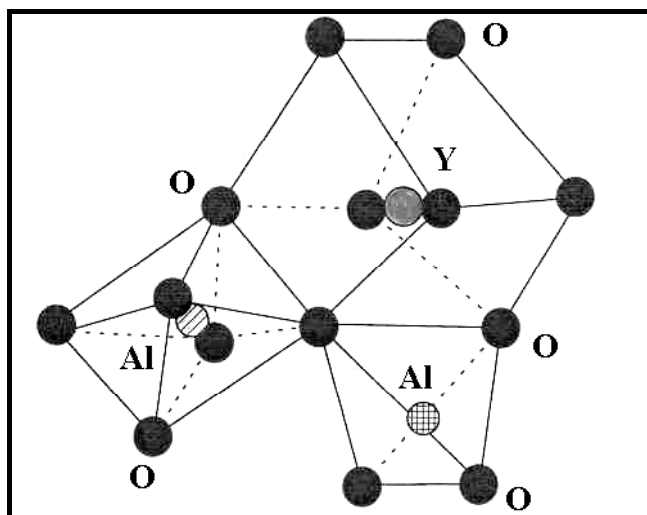
<sup>119</sup> M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich & P. Wolfers, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, pp.720-724 (2006) « Electronic structure and electric-field-gradients distribution in  $Y_3Al_5O_{12}$ : An ab initio study »

<sup>120</sup> G. Menzer, *Z. Krist.* **63**, pp.157-158 (1928) « Die Kristallstruktur von Granat »

<sup>121</sup> J. Arvanitidis, K. Papagelis, D. Christofilos, H. Kimura, G.A. Kourouklis & S. Ves, *Phys. Stat. Sol.(b)* **241**, pp.3149-3154 (2004) « High pressure Raman study of  $Y_3Al_5O_{12}$  »

aluminium se partagent sur les deux autres types de sites<sup>109,111-114</sup> comme le montre le schéma de la figure 1-28 représentant les polyèdres de coordination dans la matrice YAG.

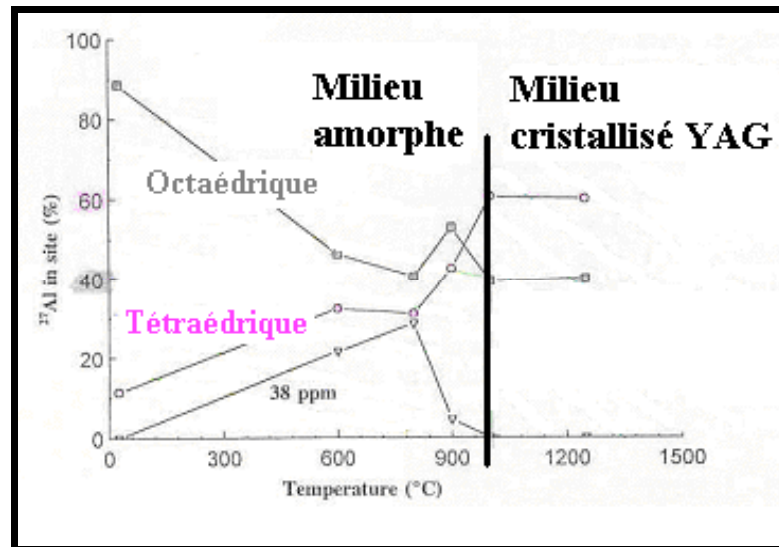
En effet, selon l'analogie entre le YIG (Yttrium Iron Garnet ou  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) et le YAG<sup>113,114</sup> qui sont isostructuraux, 60% des ions aluminium occupent les sites tétraédriques, possédant ainsi 4 voisins, alors que les 40% restants se trouvent dans les sites octaédriques, avec 6 voisins<sup>116,122</sup>. Ces hypothèses ont d'ailleurs été confirmées par la suite par MacKenzie et Kemmit<sup>123</sup> qui ont étudié la formation du YAG par diffraction des rayons X (DRX) et résonance magnétique nucléaire de l'aluminium (RMN  $^{27}\text{Al}$ ). Grâce à l'étude des signaux obtenus par RMN, ils ont pu déterminer la façon dont les ions aluminium se répartissent entre les sites octaédriques et tétraédriques en fonction de la température de calcination du gel précurseur. L'évolution de cette répartition est présentée à la figure 1-29 : on remarque qu'au-delà de 980°C, température de cristallisation du YAG dans cette étude (vérifiée grâce à la DRX), on a bien 60% des ions aluminium en position tétraédrique.



**Figure 1-28 :** Polyèdres de coordination présents au sein de la matrice YAG

<sup>122</sup> N. Gautier, M. Gervais, C. Landron, D. Massiot & J.-P. Coutures, *Phys. Stat. Sol. (a)* **165**, pp.329-336 (1998) « Aluminium-Gallium Substitution in Yttrium Garnets Investigated by NMR and X-Ray Absorption »

<sup>123</sup> K.J.D. MacKenzie & T. Kemmitt, *Thermochim. Acta* **325**, pp.13-18 (1999) « Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid-state MAS NMR- II. Yttrium-aluminium garnet,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  »



**Figure 1-29 :** Evolution de la distribution des ions aluminium dans les sites octaédrique et tétraédrique en fonction de la température de calcination<sup>123</sup>

Le tableau suivant regroupe les caractéristiques des différents sites atomiques, tels que décrits par Kaminskii *et al.*<sup>112</sup> ou encore Hurrell et Porto<sup>124</sup> entre autres :

Atome	Position Wyckoff	Positions atomiques	Nature et symétrie du site	Nombre de coordination	Référence
O	96 h	(-0,02985 ; 0,05056 ; 0,14878)	C <sub>1</sub>		110
		(-0,3042 ; 0,5095 ; 0,1495)			117
Al (1)	16 a	(0 ; 0 ; 0)	Octaédrique ; C <sub>3i</sub>	6	110 ; 111 ; 117
Al (2)	24 d	(3/8 ; 0 ; 1/4)	Tétraédrique ; S <sub>4</sub>	4	110 ; 111 ; 117
Y	24 c	(1/8 ; 0 ; 1/4)	Dodécaédrique ; D <sub>2</sub>	8	110 ; 111 ; 117

**Tableau 1-8 :** Caractéristiques des sites atomiques de la matrice Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Les distances interatomiques au sein de la matrice YAG ou d'autres matrices grenats isostructurales telles que le YIG ou le YGG (Yttrium Gallium Garnet ou Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) ont également été déterminées par diverses techniques telles que l'affinement structural sur des monocristaux, l'absorption des rayons X (EXAFS) sur monocristaux et céramiques et plus récemment par des méthodes de calcul mathématiques (calcul ab-initio) telles que Hartree-Fock. Les distances déterminées par ces études sont rassemblées dans le tableau 1-9 pour les distances anion-anion (O-O) et dans le tableau 1-10 pour les distances cations(Y et Al, Ga ou Fe)-anions (O).

<sup>124</sup> J.P. Hurrell, S.P.S. Porto, I.F. Chang, S.S. Mitra & R.P. Bauman, *Phys. Rev.* **173**, pp.851-856 (1968) « Optical Phonons of Yttrium Aluminum Garnet »



Matrice étudiée	Distance interatomique (Å)	Types de polyèdres impliqués	Technique utilisée	Référence
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,696 ± 0,011 2,658 ± 0,009 2,837 ± 0,011 2,961 ± 0,009 2,818 ± 0,010 2,917 ± 0,008	Tétraèdres/Dodécahèdres Octaèdres/ Dodécahèdres Dodécahèdres/Dodécahèdres Tétraèdres Octaèdres Dodécahèdres	Affinement structural	116
	2,631 2,798 2,717 2,855 2,936 2,986	Non précisés	Méthode Hartree-Fock	119
Y <sub>3</sub> Al <sub>3,97</sub> Ga <sub>1,03</sub> O <sub>12</sub>	2,640 ± 0,01 2,860 ± 0,01 2,741 ± 0,01 2,935 ± 0,01	Dodécahèdres	Affinement structural	118
	2,640 ± 0,01 2,815 ± 0,01	Octaèdres		
	3,002 ± 0,01 2,741 ± 0,01	Tétraèdres		

Tableau 1-9 : Distances oxygène-oxygène au sein de matrices grenats

Type de liaison	Matrice étudiée	Distance interatomique (Å)	Technique utilisée	Référence
Y-O (Cation 1 <sub>dod</sub> -O)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,303 ± 0,005 2,432 ± 0,005	Affinement structural	116
		2,303 2,438	Méthode Hartree-Fock	119
		2,356 2,434	EXAFS	114
	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,37 2,43	Affinement structural	113
	Y <sub>3</sub> Al <sub>3,97</sub> Ga <sub>1,03</sub> O <sub>12</sub>	2,317 ± 0,006 2,440 ± 0,006	Affinement structural	118
	Y <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> GaO <sub>12</sub>	2,36 ± 0,02 2,43 ± 0,02	EXAFS	122
Cation 2 <sub>tétra</sub> -O	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (Cation 2 = Al)	1,761 ± 0,005	Affinement structural	116
		1,775	Méthode Hartree-Fock	119
	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (Cation 2 = Fe)	1,866	EXAFS	114
		1,88	Affinement structural	113
	Y <sub>3</sub> Al <sub>3,97</sub> Ga <sub>1,03</sub> O <sub>12</sub> (Cation 2=Al/Ga)	1,787 ± 0,006	Affinement structural	118
	Y <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> GaO <sub>12</sub> (Cation 2=Ga)	1,86 ± 0,02	EXAFS	122
	Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (Cation 2=Ga)	1,892	EXAFS	125
Cation 2 <sub>octa</sub> -O	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (Cation 2 = Al)	1,937 ± 0,006	Affinement structural	116
		1,921	Méthode Hartree-Fock	119
	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (Cation 2 = Fe)	2,019	EXAFS	114
		2,00	Affinement structural	113
	Y <sub>3</sub> Al <sub>3,97</sub> Ga <sub>1,03</sub> O <sub>12</sub> (Cation 2=Al/Ga)	1,930 ± 0,006	Affinement structural	118
	Y <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> GaO <sub>12</sub> (Cation 2=Ga)	2,02 ± 0,02	EXAFS	122
	Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (Cation 2=Ga)	2,052	EXAFS	125

**Tableau 1-10** : Distances interatomiques cation-anion (anion=O) au sein de matrices grenats

<sup>125</sup> C. Landron, N. Gautier, A. Douy, J.P. Coutures & D. Bazin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **97**, pp.351-353 (1995)  
« Temperature dependant EXAFS measurements on YGG during a sol-gel process »

Notons que, grâce à l'étude<sup>114</sup> de Dong et Lu réalisée par absorption des rayons X (EXAFS), un échange de sites atomiques entre l'yttrium et l'aluminium remettant en cause la parfaite cubicité de la structure a pu être mis en évidence.

### C.1.3 Propriétés physiques

La matrice YAG est largement étudiée car elle possède des propriétés physiques lui permettant d'être utilisable dans un grand nombre d'applications<sup>126</sup> dans les domaines de l'éclairage, de la visualisation ou de l'optique. Un tableau de données rassemblant ses principales caractéristiques physico-chimiques est présenté en Annexes (page 308). Cette matrice présente en particulier une importante résistance mécanique (l'une des plus importantes résistances au fluage pour les oxydes) et reste stable à haute température ( $T_F \sim 1970^\circ\text{C}$ )<sup>105</sup>, même dans des conditions extrêmes d'irradiations telles qu'une excitation par des sources très énergétiques. D'autre part, il est possible d'incorporer dans cette matrice des concentrations d'ions lanthanidiques relativement importantes sans en changer la structure ni provoquer d'extinction de fluorescence par auto-concentration<sup>127</sup>; les concentrations maximales dépendent fortement de la différence de rayons ioniques entre l'ion de terre rare et l'ion substitué (l'yttrium). L'incorporation de ces ions conduit alors à l'émission d'une fluorescence dont la longueur d'onde varie de l'UV à l'IR selon le lanthanide utilisé<sup>69</sup>.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'incorporation des ions  $\text{Tb}^{3+}$  et/ou  $\text{Ce}^{3+}$  au sein de la matrice YAG. Les paragraphes suivants seront donc consacrés à la présentation des propriétés optiques des matrices  $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ .

#### C.1.3.a) Propriétés optiques de la matrice $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+}$

L'incorporation de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  au sein de la matrice YAG conduit, sous une excitation appropriée, à l'émission d'un rayonnement bleu ou vert dont les caractéristiques sont fortement dépendantes de la concentration en ions  $\text{Tb}^{3+}$ <sup>69,128,129</sup> quelle que soit la mise en forme du matériau (monocristal, poudre

---

<sup>126</sup> S. Shionoya, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 1998.

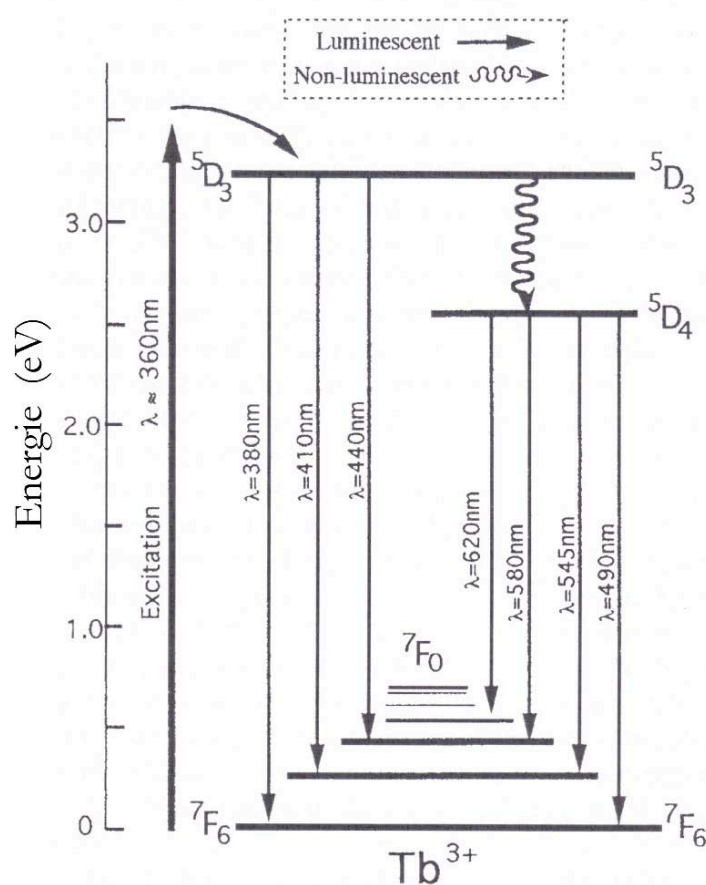
<sup>127</sup> D.J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, C.N. Duckworth & J.L. Glasper, *Phys. Rev. B* **19**, pp.1254-1269 (1979) « Investigation on recombination processes in rare-earth activated garnet phosphors »

<sup>128</sup> D.J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent & J.L. Glasper, *Solid State Commun.* **20**, pp.673-676 (1976) « The mechanism of  $^5\text{D}_3$ - $^5\text{D}_4$  cross-relaxation in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  »

<sup>129</sup> W.F. van der Weg, T.J.A. Popma & A.T. Vink, *J. Appl. Phys.* **57**, pp.5450-5456 (1985) « Concentration dependence of UV and electron-excited  $\text{Tb}^{3+}$  luminescence in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  »

polycristalline ou encore film mince). Ceci peut s'expliquer par le diagramme d'énergie du  $\text{Tb}^{3+}$  au sein de la matrice  $\text{YAG}^{130, 131}$ , illustré à la figure 1-30.

En effet, pour les faibles concentrations en  $\text{Tb}^{3+}$ , la fluorescence est due principalement aux transitions  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=6$  à  $0$ ) correspondant à une émission bleue (longueurs d'onde inférieures à 480 nm) tandis que pour des concentrations en  $\text{Tb}^{3+}$  plus importantes, les signaux liés à ces transitions disparaissent et seules subsistent les bandes d'émission dans le vert issues des transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=6$  à  $0$ )<sup>69,128</sup>.



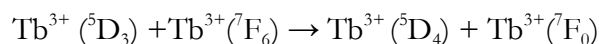
**Figure 1-30** : Diagramme d'énergie de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans la matrice YAG et principaux processus de luminescence<sup>132</sup>

<sup>130</sup> G.H. Dieke & H.M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **2**, pp.675-686 (1963) « The spectra of the doubly and triply ionized rare earths »

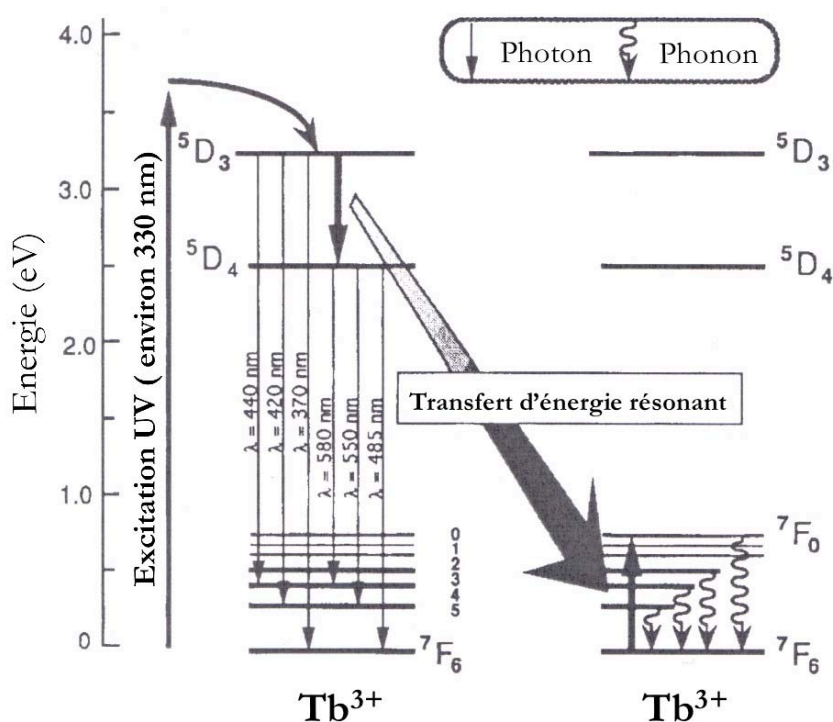
<sup>131</sup> J.P. van der Ziel, L. Kopf & L.G. Van Uitert, *Phys. Rev. B* **6**, pp.615-623 (1972) « Quenching of  $\text{Tb}^{3+}$  luminescence by direct transfer and migration in aluminum garnets »

<sup>132</sup> K. Tonooka & O. Nishimura, *J. Mater. Sci.* **34**, pp.5039-5044 (1999) « Effect of calcination temperature on the luminescence properties of Tb-doped borosilicate glasses »

Une telle observation correspond au phénomène bien connu de relaxation croisée<sup>69,128,133</sup> qui peut être illustré par l'équation suivante ou la figure 1-31:



Dans le YAG, les transitions  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$  et  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_0$  sont résonantes (environ  $5500 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>128</sup>. Par conséquent, le niveau d'énergie supérieure ( $^5\text{D}_3$ ) peut s'éteindre en faveur du niveau d'énergie inférieure ( $^5\text{D}_4$ ) conduisant à l'émission d'une fluorescence verte intense autour de 544 nm qui correspond à la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ . Ce phénomène se produit uniquement à partir d'une certaine concentration en  $\text{Tb}^{3+}$ , il ne résulte donc pas d'une émission multiphonons mais d'une interaction entre deux centres émetteurs<sup>69</sup>. D'après l'étude réalisée par Robbins *et al.*<sup>128</sup>, ce mécanisme est insensible à la température et résulte d'un couplage dipôle-dipôle dont la distance critique est de l'ordre de  $13.4 \text{ \AA}$  (étude réalisée sur monocristaux sous excitation UV).



**Figure 1-31** : Diagramme schématique illustrant la luminescence et le phénomène de relaxation croisée de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans la matrice  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

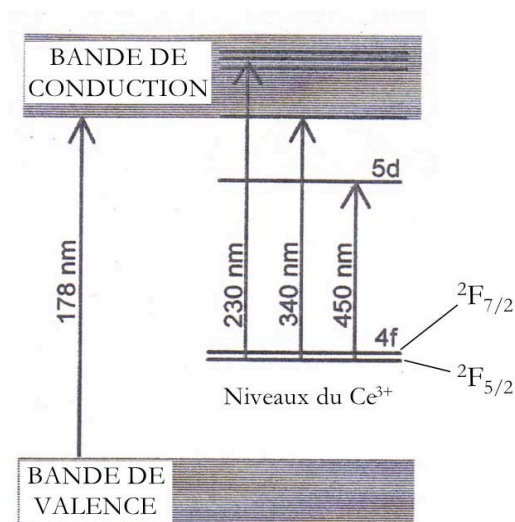
La nature de ce mécanisme a été confirmée par les travaux de Shmulovich *et al.*<sup>134</sup> concernant des monocristaux de YAG :Tb,Ce étudiés en cathodoluminescence ; ils ont déterminé une distance critique

<sup>133</sup> N. Bodenschatz, R. Wannemacher, J. Heber & D. Mateika, *J. Lumin.* **47**, pp.159-167 (1991) « Electronically resonant optical cross-relaxation in YAG :Tb<sup>3+</sup> »

de 11.5 Å. Le caractère dipolaire électrique de ce phénomène semble cohérent avec la symétrie  $D_2$  du site où se trouve l'ion Tb dans le YAG, symétrie qui autorise les transitions dipôles électriques. Cette relaxation croisée serait par ailleurs la principale source de population de l'état  $^5D_4$  après excitation à haute énergie (au-dessus du niveau  $^5D_3$ ).

### C.1.3.b) Propriétés optiques de la matrice YAG :Ce<sup>3+</sup>

Les propriétés de luminescence de l'ion Ce<sup>3+</sup> dans la matrice YAG sont particulières en raison de l'influence du champ cristallin. En effet, l'ion cérium présente une configuration [Xe]4f<sup>1</sup> : les niveaux d'énergie des états excités de cet ion sont donc très sensibles à la matrice dans laquelle il se trouve et à la force du champ cristallin imposé dans cette matrice<sup>69</sup>. Ainsi, si dans la plupart des matrices, l'ion Ce<sup>3+</sup> conduit à une émission sous forme d'une double bande dans le domaine de l'UV ou dans le domaine du bleu, l'excitation du YAG :Ce<sup>3+</sup> conduit à une fluorescence vert-jaune caractérisée par une très large bande d'émission allant de 470 nm à 710 nm environ. Ce signal d'émission regroupe en réalité les deux signaux généralement observés et issus des transitions 5d→4f, le niveau fondamental 4f étant lui-même éclaté en deux sous-niveaux  $^2F_{5/2}$  et  $^2F_{7/2}$  sous l'effet du couplage spin-orbite<sup>69,135</sup>. Ces deux sous-niveaux sont séparés d'environ 2000 cm<sup>-1</sup>. Le diagramme d'énergie du Ce<sup>3+</sup> dans le YAG peut être schématisé par la figure 1-32<sup>135</sup>.



**Figure 1-32 :** Diagramme schématisique représentant les niveaux d'énergie ainsi que la structure de bande d'un monocristal YAG :Ce<sup>3+</sup>

<sup>134</sup> J. Shmulovich, G.W. Berkstresser & D. Brasen, *J. Chem. Phys.* **82**, pp.3078-3082 (1985) « Tb<sup>3+</sup>→Ce<sup>3+</sup> energy transfer in Tb<sup>3+</sup>:Ce<sup>3+</sup>:YAG single crystals »

<sup>135</sup> E. Zych, C. Brecher & J. Glodo, *J. Phys. :Condens. Matter* **12**, pp.1947-1958 (2000) « Kinetics of emission in YAG :Ce single crystal : the role of traps »

On voit que l'on a recouvrement entre les niveaux 5d les plus hauts en énergie et la bande de conduction de la matrice ce qui peut expliquer le profil spectral inhabituel du  $\text{Ce}^{3+}$  au sein de la matrice YAG.

### C.1.3.c) Transfert d'énergie entre $\text{Tb}^{3+}$ et $\text{Ce}^{3+}$ dans la matrice YAG

Les phénomènes de transfert d'énergie de type sensibilisateur→accepteur entre l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  et l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  ont été mis en évidence dans de nombreuses matrices<sup>136</sup> parmi lesquelles les phosphates ( $\text{LaPO}_4$  en particulier)<sup>137</sup>, certains aluminates (par exemple  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ )<sup>138</sup> ou encore quelque sulfates<sup>139</sup>. Ces transferts conduisent, au sein de ces matrices, à une amélioration sensible de l'intensité lumineuse émise par l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  (activateur) sous excitation UV. Ils ont notamment été mis à profit dans les lampes trichromatiques<sup>4,69,140</sup>. Le mécanisme envisagé pour ce type de transfert peut être schématisé par la figure 1-33 pour une excitation dans le domaine de l'UV (typiquement vers 254 nm)<sup>141,142</sup>

Dans un premier temps, la radiation UV est absorbée par l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  qui passe à l'état excité (niveau 5d). Il se produit ensuite un transfert d'énergie depuis le niveau 5d du  $\text{Ce}^{3+}$  vers les niveaux 4f de même énergie du  $\text{Tb}^{3+}$ . En réalité, l'excitation de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  peut engendrer directement celle d'un ion  $\text{Tb}^{3+}$  mais elle peut également conduire à celle d'un autre ion  $\text{Ce}^{3+}$  par un processus de diffusion d'énergie<sup>136,137</sup>; dans ce cas, le transfert d'énergie vers le  $\text{Tb}^{3+}$  s'effectue depuis ce deuxième ion  $\text{Ce}^{3+}$ . La dernière étape consiste en la désexcitation de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  qui se produit en deux temps : de façon non radiative jusqu'aux niveaux  $^5\text{D}_3$  et  $^5\text{D}_4$  puis, selon la concentration en ions  $\text{Tb}^{3+}$ , de façon radiative depuis le niveau  $^5\text{D}_4$  uniquement (cas des concentrations importantes où survient le phénomène de relaxation croisée - voir figure 1-33) ou depuis les deux niveaux<sup>139,141</sup> (cas des faibles concentrations).

<sup>136</sup> G. Blasse & A. Bril, *J. Chem. Phys.* **51**, pp.3252-3254 (1969) « Energy Transfer in  $\text{Tb}^{3+}$ -Activated Cerium(III) Compounds »

<sup>137</sup> J.-C. Bourcet & F.K. Fong, *J. Chem. Phys.* **60**, pp.34-39 (1974) « Quantum efficiency of diffusion limited energy transfer in  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$  »

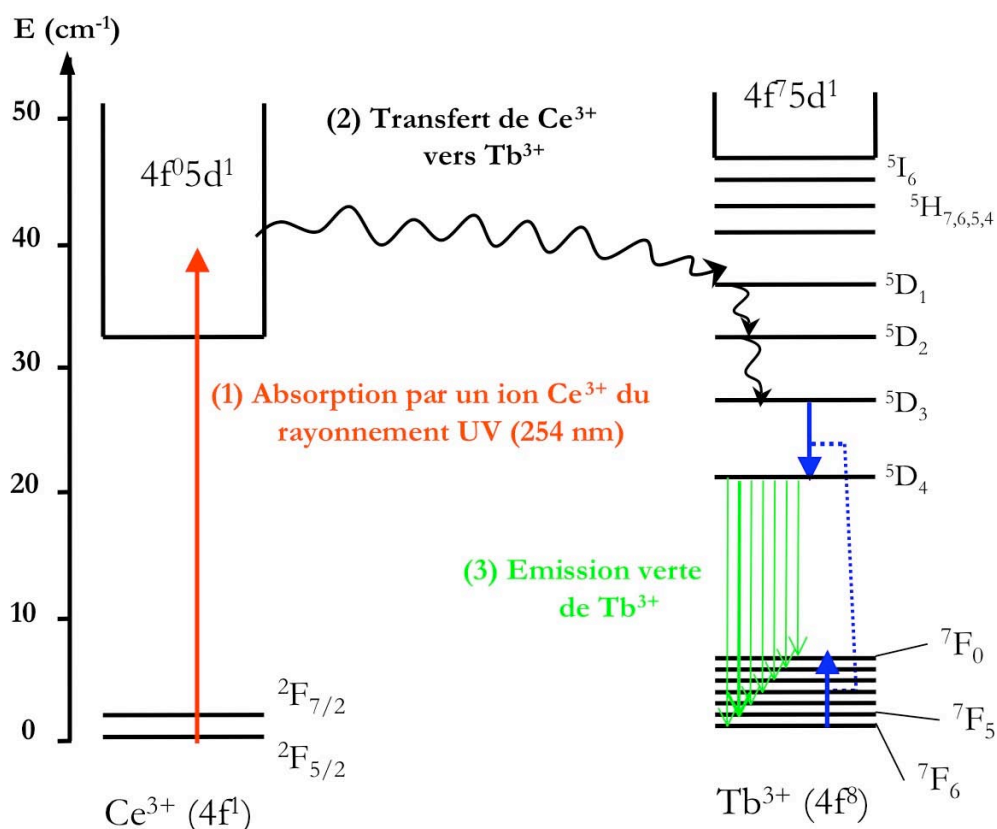
<sup>138</sup> J.L. Sommerdijk, J.A.W. Van der Does & P.H.J.M. Verberne, *J. Lumin.* **14**, pp.91-99 (1976) « Decay of the  $\text{Ce}^{3+}$  luminescence of  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  activated with  $\text{Tb}^{3+}$  or  $\text{Eu}^{3+}$  »

<sup>139</sup> M.T. Jose & A.R. Lakshmanan, *Opt. Mater.* **24**, pp.651-659 (2004) «  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Tb}^{3+}$  transfer in alkaline earth (Ba, Sr or Ca) sulphate phosphors »

<sup>140</sup> N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato & S. Ibuki, *J. Lumin.* **48-49**, pp.893-897 (1991) « Green-luminescent  $(\text{La,Ce})\text{PO}_4:\text{Tb}$  phosphors for small size fluorescent lamps »

<sup>141</sup> S.D. Cheng, C.H. Kam & S. Buddhudu, *Mater. Res. Bull.* **36**, pp.1131-1137 (2001) « Enhancement of green emission from  $\text{Tb}^{3+}:\text{GdOBr}$  phosphors with  $\text{Ce}^{3+}$  ion co-doping »

<sup>142</sup> P. Meunier-Beillard, B. Moine, C. Dujardin, X. Cieren, C. Pedrini, D. Huguenin & V. Archambault, *Radiat. Eff. Defect. S.* **149**, pp.25-30 (1999) « Exciton trapping in  $\text{LaPO}_4$  doped with trivalent cerium and/or terbium ions »



**Figure 1-33** : Schéma représentant le transfert d'énergie entre un ion  $\text{Ce}^{3+}$  et un ion  $\text{Tb}^{3+}$  au sein d'une matrice  $\text{LaPO}_4$  codopée excitée par un rayonnement UV

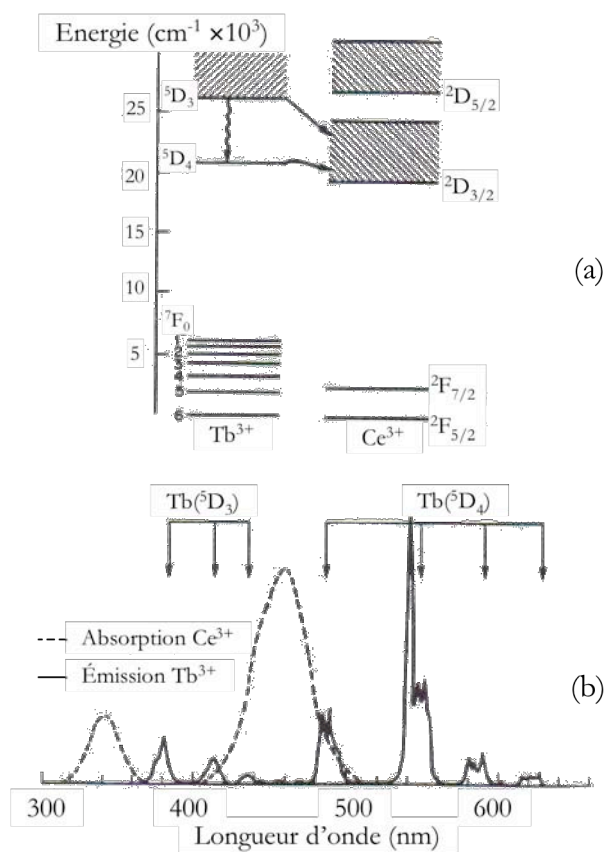
De manière générale, il est important de prendre en compte, pour ce type de phénomène, à la fois la longueur d'onde d'excitation employée et la teneur en terres-rares incorporée dans les matrices étudiées. En effet, Meunier-Beillard *et al.*<sup>142</sup>, par exemple, ont montré que le codopage  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  au sein de la matrice  $\text{LaPO}_4$  n'est pas toujours bénéfique à la luminescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  ; la présence de  $\text{Ce}^{3+}$  peut même être néfaste aux propriétés de luminescence de ce composé pour une excitation à 147 nm<sup>143</sup>. D'autre part, si la quantité de sensibilisateur ( $\text{Ce}^{3+}$ ) ajoutée est trop importante, on assiste à un phénomène d'auto-extinction par concentration et le transfert d'énergie vers l'ion accepteur ( $\text{Tb}^{3+}$ ) n'est plus aussi efficace<sup>141</sup>.

Passons maintenant à l'étude de ce transfert au sein de la matrice YAG. Comme nous l'avons vu précédemment, le diagramme d'énergie du cérium trivalent au sein de cette matrice est particulier en raison de l'effet du champ cristallin. L'ion terbium présente quant à lui une configuration  $[\text{Xe}]4f^85d$  : les électrons sont alors bien protégés et les niveaux d'énergie des états excités peu sensibles à

<sup>143</sup> P. Meunier-Beillard, V. Archambault, D. Huguenin & B. Moine, 18<sup>ème</sup> journée du Groupe Français des Luminophores, Lyon, 30 mars 2000 « Mécanismes d'excitation de  $(\text{La,Ce,Tb})\text{PO}_4$  sous VUV »



l'environnement dans lequel le terbium se situe<sup>134,144</sup>. Il en résulte que les niveaux d'énergie des états excités d ( $^2D_{5/2}$  et  $^2D_{3/2}$ ) de l'ion  $Ce^{3+}$  au sein de la matrice YAG se situent dans une gamme d'énergies proches de celles des niveaux  $^5D_3$  et  $^5D_4$  de l'ion  $Tb^{3+}$  :



**Figure 1-34 :** (a) Diagramme d'énergie schématisé des ions  $Tb^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  dans un cristal de YAG ;  
(b) Spectre d'absorption du  $Ce^{3+}$  et spectre d'émission du  $Tb^{3+}$  dans le YAG<sup>134</sup>

Le transfert d'énergie observé dans cette matrice a alors lieu du  $Tb^{3+}$  (sensibilisateur) vers le  $Ce^{3+}$  (activateur) et conduit généralement à une augmentation de l'intensité lumineuse<sup>134,144,145</sup> basée soit sur une amélioration de la fluorescence de l'ion  $Ce^{3+}$  soit sur une superposition des signaux de fluorescence des deux ions  $Ce^{3+}$  et  $Tb^{3+}$ . Ce transfert  $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$  a par ailleurs été mis en évidence dans d'autres grenats tels que YGG ( $Y_3Ga_5O_{12}$ )<sup>146</sup>.

<sup>144</sup> K.Y. Jung & H.W. Lee, *J. Lumin.*, sous presse (2007) « Enhanced luminescent properties of  $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+},Ce^{3+}$  phosphor prepared by spray pyrolysis »

<sup>145</sup> G.W. Berkstresser, J. Shmulovich, T.C.D. Huo & G. Matulis, *J. Electrochem. Soc.* **134**, pp.2624-2628 (1987) « Growth Parameter Optimization and  $Tb^{3+}$  Sensitization of  $Ce^{3+}$  Activated  $Y_3Al_5O_{12}$  Phosphor »

<sup>146</sup> X. Liu, X. Wang, L. Ma, W. Shun & Z. Wang, *J. Lumin.* **40-41**, pp.653-654 (1988) «  $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$  energy transfer in  $Y_3Ga_5O_{12}:Ce^{3+},Tb^{3+}$  garnet »

L'efficacité de ce transfert ainsi que le profil spectral de l'émission observée dépendent non seulement de la quantité d'ions  $\text{Tb}^{3+}$  utilisée mais aussi de la longueur d'onde d'excitation employée<sup>147</sup>. Sous des radiations dans l'UV, autour de 260 nm par exemple, ou sous des rayonnements très énergétiques (cathodoluminescence), on observe l'émission de la fluorescence des deux ions avec une amélioration de l'intensité lumineuse<sup>134,144,145,148</sup>. Sous excitation dans le domaine de l'ultraviolet du vide (173 nm), le transfert semble peu efficace<sup>149</sup> : la fluorescence de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  perd de son intensité et l'on remarque les signaux de fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  uniquement pour des concentrations en terbium faibles à modérées (<30%). Sous excitation bleue (460 nm)<sup>145,147</sup>, on observe uniquement la fluorescence de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  : elle est décalée vers les grandes longueurs d'onde et l'amélioration de son intensité lumineuse n'est pas évidente<sup>150</sup>. En résumé, il semble donc que le transfert  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  ne soit efficace que pour des excitations dans le domaine de l'ultraviolet (excitation au-dessus du niveau  $^5\text{D}_0$ ) ou dans des domaines très énergétiques (cathodoluminescence).

Ces observations sont liées aux mécanismes mis en jeu lors de l'excitation. En effet, plusieurs phénomènes se produisent simultanément suite à l'absorption du rayonnement d'excitation par l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  : relaxation croisée et transferts non radiatifs et radiatifs depuis les niveaux  $^5\text{D}_3$  et  $^5\text{D}_4$  du  $\text{Tb}^{3+}$  vers le niveau  $^2\text{D}_{3/2}$  du  $\text{Ce}^{3+}$ . Dans un premier temps, Shmulovich *et al.*<sup>134</sup> ont mis en évidence deux types de transferts non radiatifs : le transfert  $^5\text{D}_3 (\text{Tb}^{3+}) \rightarrow ^2\text{D}_{3/2} (\text{Ce}^{3+})$  de type dipôle-dipôle (distance critique  $R_0=18 \text{ \AA}$ ) se produisant simultanément avec la relaxation croisée  $^5\text{D}_3 (\text{Tb}^{3+}) \rightarrow ^5\text{D}_4 (\text{Tb}^{3+})$  et le transfert  $^5\text{D}_4 (\text{Tb}^{3+}) \rightarrow ^2\text{D}_{3/2} (\text{Ce}^{3+})$  de type dipôle-dipôle ou dipôle-quadrupôle (distance critique  $R_0=15,4 \text{ \AA}$ ). Par la suite, Liu et ses collaborateurs<sup>148,151</sup> ont confirmé les résultats de Shmulovich et ont réussi à démontrer le caractère totalement dipolaire (interaction dipôle-dipôle) du transfert  $^5\text{D}_4 (\text{Tb}^{3+}) \rightarrow ^2\text{D}_{3/2} (\text{Ce}^{3+})$ . Parallèlement, ils ont révélé l'existence d'un transfert radiatif par réabsorption de la luminescence correspondant aux transitions  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=5\dots 0$ ) et  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ . Ce phénomène est rendu possible par le recouvrement de ces pics d'émission avec la large bande d'absorption du  $\text{Ce}^{3+}$  autour de 460 nm comme le montre la figure 1-34. Enfin, dans leur étude récente, Turos-Matysiak *et al.*<sup>147</sup> ont

<sup>147</sup> R. Turos-Matysiak, W. Gryk, M. Grinberg, Y.S. Lin and R.S. Liu, *J. Phys. : Condens. Matter* **18**, pp.10531-10543 (2006) «  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  energy transfer in  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Gd}_{0.65}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  »

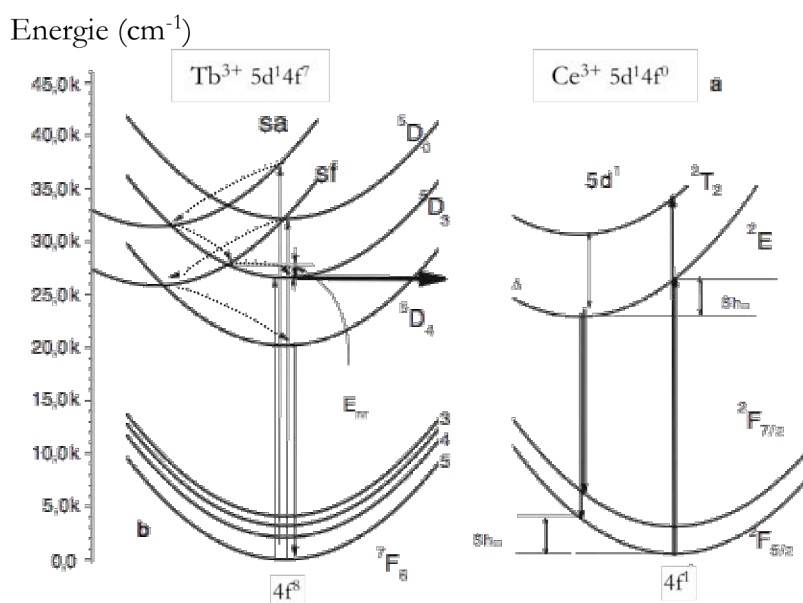
<sup>148</sup> X. Liu, X. Wang & Z. Wang, *Phys. Rev. B* **39**, pp.10633-10639 (1989) « Selectively excited emission and  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  energy transfer in yttrium aluminum garnet »

<sup>149</sup> Y.S. Lin & R.S. Liu, *J. Lumin.* **122-123**, pp.580-582 (2007) « Chemical substitution effects of  $\text{Tb}^{3+}$  in YAG :Ce phosphors and enhancement of their emission intensity using flux combination »

<sup>150</sup> H.S. Jang, W.B. Im, D.C. Lee, D.Y. Jeon & S.S. Kim, *J. Lumin.*, sous presse (2007) « Enhancement of red spectral emission intensity of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$  phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs »

<sup>151</sup> X. Liu, X. Wang, W. Shun, Z. Wang & L. Ma, *J. Chin. Rare Earth Soc.* **5**, pp.15-20 (1987) « Radiative and radiationless energy transfer from  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  »

montré, en se basant sur le diagramme des coordonnées de configuration des ions  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  (cf. figure 1-35), que lors d'une excitation UV dans le niveau  $^5\text{D}_3$ , on aura préférentiellement le transfert d'énergie  $^5\text{D}_3 (\text{Tb}^{3+}) \rightarrow ^2\text{D}_{3/2} (\text{Ce}^{3+})$  que la relaxation croisée : la luminescence liée aux transitions du terbium sera donc peu visible. De même, lors d'une excitation dans le niveau  $^5\text{D}_0$ , on aura désexcitation non radiative (représentées en pointillés sur la figure 1-35) vers les niveaux  $^5\text{D}_3$  et  $^5\text{D}_4$ ; la fluorescence issue du niveau  $^5\text{D}_4$  sera alors plus importante.



**Figure 1-35 :** Diagrammes des coordonnées de configuration du  $\text{Ce}^{3+}$ (a) and  $\text{Tb}^{3+}$ (b)<sup>147</sup>

L'ensemble des propriétés physiques évoquées ci-dessus ont fait de la matrice YAG un matériau hôte de choix pour les lasers ainsi que pour les dispositifs de visualisation comme les tubes cathodiques. Elle peut également trouver des applications dans d'autres domaines tels que la joaillerie<sup>111</sup> ou la gestion des déchets nucléaires<sup>152</sup>.

### C.1.4 Domaines d'applications de la matrice YAG

#### C.1.4.a) La matrice YAG : un matériau hôte de choix pour les lasers

Son application dans les lasers<sup>153</sup> est liée à la découverte de Geusic *et al.*<sup>154</sup> qui ont mis en évidence dans les années 60 l'effet laser de certains grenats dopés par l'ion néodyme. D'abord utilisé sous forme

<sup>152</sup> A. Fernandez & J. Somers, *J. Mater. Sci.* **38**, pp.2331-2335 (2003) « Highly porous yttrium aluminum garnet (YAG) particles synthesised by a gel supported precipitation (GSP) process »

<sup>153</sup> A.A. Kaminskii, *Laser Crystals*, H.F. Ivey Editor, New York, 1981.

de monocristaux de YAG :Nd<sup>3+</sup> élaborés par la méthode de Czochralski, ce matériau a ensuite été élaboré sous forme de céramiques transparentes obtenues par réaction solide entre précurseurs oxydes puis mise sous pression des poudres obtenues<sup>155</sup>. L'utilisation des céramiques conduit à des temps de production plus courts que ceux exigés par la production de monocristaux et, grâce au passage par des solutions solides, permet une plus grande versatilité des lasers obtenus<sup>156</sup> (en particulier leur profil spectral). L'utilisation de la matrice YAG :Nd<sup>3+</sup> s'est rapidement généralisée du fait de ses nombreux avantages : c'est un matériau peu cher (si l'on compare aux autres matériaux utilisés dans ce type d'applications) qui nécessite peu de maintenance et qui est facilement incorporable dans de petits dispositifs commerciaux. Son émission dans le proche infra-rouge (1064 nm) a permis son application dans de nombreux domaines parmi lesquels la chimie analytique ou encore la médecine. On peut citer par exemple, l'utilisation de cristaux de YAG :Nd<sup>3+</sup> dans les dispositifs de spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS)<sup>157</sup> ou encore dans des lasers destinés à réparer les tissus ou traiter les blessures (traitement non invasif d'ulcères par photostimulation...)<sup>158</sup>.

D'autre part, à partir des années 1990, d'autres types de lasers émettant dans l'infra-rouge (1600-2900 nm) à base de YAG :Er<sup>3+</sup> ont été développés et utilisés dans des domaines variés tels que la chimie, la médecine (en particulier la chirurgie esthétique)<sup>159</sup> ou encore comme outil de mesures des distances<sup>160</sup>. Récemment, suite au développement des lasers pompés par des diodes<sup>161</sup>, un intérêt certain s'est porté sur les matériaux dont le gain serait plus important que le YAG :Nd<sup>3+</sup> par exemple. C'est dans cette optique qu'ont été réalisés les premiers codopages avec le Cr<sup>4+</sup> utilisé en tant qu'absorbant

---

<sup>154</sup> J.E. Geusic, H.M. Marcos & L.G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **4**, pp. 182-185 (1964) « Laser oscillation in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets »

<sup>155</sup> A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata & K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, pp.1033-1040 (1995) « Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd :YAG ceramics for solid-state lasers »

<sup>156</sup> T. Taira, *C.R. Phys.*, sous presse « Ceramic YAG lasers »

<sup>157</sup> R.E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez & S.S. Mao, *Talanta* **57**, pp.425-451 (2002) « Laser ablation in analytical chemistry – A review »

<sup>158</sup> J.S. Kawalec, T.C. Pfennigwerth, V.J. Penfield, J.A. Flauto & P.M. Shearer, *The Foot* **14**, pp.68-71 (2004) « A review of lasers in healing diabetic ulcers »

<sup>159</sup> D.H. McDaniel, K. Ash, J. Lord, J. Newman & M. Zukowski, *Aesthetic Surgery Journal* **17**, pp.157-164 (1997) « The erbium :YAG : A Review and preliminary report on resurfacing of the face, neck and hands »

<sup>160</sup> S.A. Pollack, D.B. Chang, M. Birnbaum & M. Kokta, *J. Appl. Phys.* **70**, pp.7227-7239 (1991) « Upconversion-pumped 2.8-2.9  $\mu$ m lasing of Er<sup>3+</sup> ion in garnets »

<sup>161</sup> E. Kennedy, G. Byrne & D.N. Collins, *J. Mater. Process. Tech.* **155-156**, pp.1855-1860 (2004) « A review of the use of high power diode lasers in surface hardening »

saturable<sup>162</sup> et permettant d'ajuster la durée des impulsions émises par le laser<sup>163</sup>. Parallèlement, d'autres ions de terres rares ont été étudiés et, depuis une dizaine d'années, des lasers dopés YAG :Yb<sup>3+</sup> puis YAG :Yb<sup>3+</sup>,Cr<sup>4+</sup> pompés par des diodes ont vu le jour<sup>164</sup>, avec généralement des impulsions de l'ordre de quelques femtosecondes. Ce matériau permet, entre autres, l'obtention de cristaux non soumis au phénomène d'auto-extinction par concentration. Notons également l'emploi de la matrice YAG :Ho<sup>3+</sup> dans certains lasers infrarouges (émission vers 2000 nm) utilisés dans le domaine médical<sup>165</sup>.

#### C.1.4.b) Applications dans les dispositifs de visualisation ou d'éclairage

Outre les lasers, la matrice YAG constitue un matériau intéressant pour les dispositifs de visualisation ou d'éclairage. En particulier, dopée par des ions Tb<sup>3+</sup> ou Eu<sup>3+</sup>, elle conduit à l'émission de couleurs saturées de forte brillance dans le vert et dans le rouge respectivement ce qui en fait un matériau approprié pour les écrans de télévisions à tube cathodique<sup>126,166,167,168</sup> ou les écrans plats à effet de champ (Field Emission Display)<sup>169,170</sup>. De même, la production d'une couleur saturée en dopant la matrice YAG par des ions Tb<sup>3+</sup>, associée à sa bonne résistance thermique (constance de l'intensité lumineuse en fonction de la température)<sup>126</sup> et à des bandes d'absorption adaptées ont conduit les chercheurs à envisager l'utilisation de ce matériau dans les lampes à mercure<sup>126,166</sup>. Cette idée a cependant été rapidement abandonnée en faveur de luminophores verts mieux adaptés tels que CeMgAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>:Tb ou LaPO<sub>4</sub>:(Tb,Ce)<sup>4,69</sup>. Récemment, le YAG :Tb<sup>3+</sup> a également été retenu en tant que

<sup>162</sup> J. Li, Y. Wu, Y. Pan & J. Guo, *J. Non Cryst. Solids* **352**, pp.2404-2407 (2006) « Fabrication of Cr<sup>4+</sup>,Nd<sup>3+</sup>: YAG transparent ceramics for self-Q-switched laser »

<sup>163</sup> N.D. Lai, M. Brunel, F. Bretenaker & O. Emile, *Eur. Phys. J. D* **19**, pp.403-410 (2002) « Control of the pulse duration in one- and two-axis passively Q-switched solid-state lasers »

<sup>164</sup> J. Dong, P. Deng & J. Xu, *Opt. Mater.* **14**, pp. 109-113 (2000) « Spectral and luminescence properties of Cr<sup>4+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions in yttrium aluminum garnet (YAG) »

<sup>165</sup> B. Shaffer, *Oper. Techn. Sport Med.* **6**, pp. 147-153 (1998) « The holmiu :YAG laser in knee arthroscopy »

<sup>166</sup> T. Welker, *J. Lumin.* **48-49**, pp.49-56 (1991) « Recent developments on phosphors for fluorescent lamps and cathode-ray tubes »

<sup>167</sup> K. Ohno & T. Abe, *J. Electrochem. Soc.* **134**, pp.2072-2076 (1987) « Bright Green Phosphor, Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:Tb, for projection CRT »

<sup>168</sup> D.J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent & J.L. Glasper, *Solid State Commun.* **36**, pp.691-693 (1980) « Comparison of theoretical and measured efficiencies for Tb<sup>3+</sup>-activated garnet oxide phosphors »

<sup>169</sup> D. Ravichandran, R. Roy, A.G. Chakhovskoi, C.E. Hunt, W.B. White & S. Erdei, *J. Lumin.* **71**, pp.291-297 (1997) « Fabrication of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu thin films and powders for field emission display applications »

<sup>170</sup> R.P. Rao, *Proc. SPIE* **2651**, pp.139-146 (1996) « Synthesis of fine grain YAG :RE<sup>3+</sup> phosphors for low voltage display devices »

matériau luminescent dans les thermomètres à fibre optique utilisés dans des conditions extrêmes (température, interférences électromagnétiques...) ou à des endroits inaccessibles<sup>171</sup>.

D'autre part, la matrice YAG, du fait de ses bonnes propriétés physico-chimiques et de sa haute densité a été considérée comme un composé prometteur dans le domaine de l'imagerie médicale<sup>69,172</sup> pour lequel, comme nous l'avons décrit précédemment, des matériaux denses et résistant aux excitations à haute énergie sont nécessaires. Dans ce cadre, c'est principalement le dopage par l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  qui a retenu l'attention des chercheurs<sup>173,174</sup> car sa fluorescence sous excitation X au sein de la matrice YAG est très courte (de l'ordre de 70 ns) ce qui représente un critère indispensable pour la réalisation de clichés médicaux (voir le paragraphe B.3.2 de ce chapitre). Toutefois, sa densité ( $4,56 \text{ g/cm}^3$ ) est trop faible pour qu'elle soit utilisée dans les écrans destinés à l'imagerie médicale pour lesquels la couche de matériau scintillateur doit être la plus fine possible (quelques dizaines de micromètres) afin d'obtenir des clichés de haute résolution<sup>175</sup>. C'est pourquoi les travaux de recherche menés dans ce domaine se sont tournés vers des matrices plus denses parmi lesquelles  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG de densité  $6,73 \text{ g/cm}^3$ )<sup>175</sup> et plus particulièrement  $\text{LuAlO}_3$  (LuAP de densité  $8,34 \text{ g/cm}^3$ ) et  $\text{YAlO}_3$  (YAP de densité  $5,55 \text{ g/cm}^3$ )<sup>176,177</sup> (voir paragraphe C.3.4).

Outre les systèmes d'imagerie médicale, le YAG : $\text{Ce}^{3+}$  a également été envisagé comme matériau dans les écrans de télévision à tube cathodique en raison de sa très courte durée de vie (on le qualifie souvent de « luminophore à balayage rapide »)<sup>126,178</sup>. De plus, ses propriétés optiques particulières (large bande d'absorption dans le bleu et large bande d'émission dans le jaune) ont permis son utilisation dans

<sup>171</sup> H. Aizawa, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, H. Ishizawa & E. Toba, *Sensor Actuat. A – Phys.* **126**, pp.78-82 (2006) « Fluorescence thermometer based on the photoluminescence intensity ratio in Tb doped phosphor materials »

<sup>172</sup> V.N. Kurlov, A.A. Kolchin, A.M. Dodonov, S.Z. Shmurak, G.K. Strukova & I.M. Shmytko, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **537**, pp.219-222 (2005) « Growth of YAG : $\text{Re}^{3+}$  ( $\text{Re}=\text{Ce}$ , Tb, Eu) fibers for imaging systems »

<sup>173</sup> E. Zych, C. Brecher, A.J. Wojtowicz & H. Lingertat, *J. Lumin.* **75**, pp.193-203 (1997) « Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials »

<sup>174</sup> I. Kandarakis, D. Cavouras, I. Sianoudis, D. Nikolopoulos, A. Episkopaskis & coll., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **538**, pp.615-630 (2005) « On the response of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (YAG :Ce) powder scintillating screens to medical imaging X-rays »

<sup>175</sup> K. Blazek, A. Krasnikov, K. Nejezchleb, M. Nikl, T. Savikhina & S. Zazubovich, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, pp. 1134-1140 (2004) « Luminescence and defects creation in  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals »

<sup>176</sup> M.V. Korzhik & P. Lecoq, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **537**, pp.40-44 (2005) « Physics of scintillation in  $\text{REAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{RE}=\text{Y}$ , Lu) »

<sup>177</sup> S. Baccaro, K. Blazek, F. de Notaristefani, P. Maly, J.A. Mares & coll., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **361**, pp.209-215 (1995) « Scintillation properties of YAP :Ce »

<sup>178</sup> G. Blasse & A. Bril, *Appl. Phys. Lett.* **11**, pp.53-54 (1967) « A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television : yellow-emitting  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Ce}^{3+}$  »

les lampes fluorescente dites Deluxe dans lesquelles il a été associé aux luminophores traditionnels bleu, vert et rouge afin d'améliorer l'IRC<sup>4,126,179</sup>. Ces propriétés optiques ont également servi de base à l'emploi du YAG :Ce<sup>3+</sup> en tant que luminophore dans les diodes blanches : son rôle est de convertir une partie du rayonnement bleu émis par une diode en fluorescence jaune ; la combinaison des deux rayonnements (celui de la diode bleue et celui du luminophore) produit la lumière blanche<sup>31,35,36,180</sup>. C'est actuellement le système le plus utilisé pour la réalisation de diodes blanches<sup>33,34,70</sup> (voir Chapitre 1 :B.2.5.b)).

Notons enfin que la matrice YAG présente l'intérêt d'être combinable avec un plasma Ne-Xe puisqu'elle possède une large bande d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet du vide (VUV) autour de 170 nm<sup>181,182,183,184</sup>.

## C.2 Voies de synthèse

De nombreuses voies de synthèses ont été utilisées pour élaborer la matrice YAG. Elles sont susceptibles d'être classées en plusieurs catégories :

- les techniques classiques d'élaboration des monocristaux
- les techniques classiques de céramisation pour les poudres et céramiques transparentes
- les procédés par chimie-douce développés plus récemment

### C.2.1 Elaboration de cristaux

Le besoin de produire des cristaux de haute qualité optique destinés notamment aux applications laser a engendré le développement de différentes méthodes de croissance cristalline. Nous nous limiterons ici à une description brève des techniques utilisées pour obtenir des cristaux de YAG applicables dans les lasers, l'imagerie médicale ou encore la joaillerie.

---

<sup>179</sup> M.V. Hoffman, *J. Illum. Eng. Soc.* **17**, pp.89-91 (1977) « Improved color rendition in high pressure mercury vapor lamps »

<sup>180</sup> A. A. Setlur, A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, G. Chandran, H. Aiyer, M. V. Shankar, and S. E. Weaver, *Proc. SPIE* **5187**, pp.142-149 (2004) « Ce<sup>3+</sup> based phosphors for blue LED excitation »

<sup>181</sup> D.S. Hamilton, S.K. Gayen, G.J. Pogatshnik, R.D. Ghen & W.J. Miniscalco, *Phys. Rev. B* **39**, pp.8807-8815 (1989) « Optical-absorption and photoionization measurements from the excited states of Ce<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> »

<sup>182</sup> A. Mayolet, W. Zhang, E. Simoni, J.C. Krupa & P. Martin, *Opt. Mater.* **4**, pp.757-769 (1995) « Investigation in the VUV range of the excitation efficiency of the Tb<sup>3+</sup> ion luminescence in Y<sub>3</sub>(Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> host lattices »

<sup>183</sup> Y.S. Lin, R.S. Liu & B.-M. Cheng, *J. Electrochem. Soc.* **152**, pp.J41-J45 (2005) « Investigation of the Luminescent Properties of Tb<sup>3+</sup>-Substituted YAG:Ce, Gd Phosphors »

<sup>184</sup> C.H. Park, S.J. Park, B.Y. Yu, H.S. Bae, C.H. Kim, C.H. Pyun & G.Y. Hong, *J. Mater. Sci. Lett* **19**, pp.335-338 (2000) « VUV excitation of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Tb phosphor prepared by a sol-gel process »

La croissance cristalline de monocristaux de YAG a longtemps été réalisée uniquement par la méthode de Czochralski<sup>109,112,153</sup> qui consiste à faire croître un cristal en menant un germe cristallin en rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset d'iridium (dans le cas du YAG)<sup>185</sup>. Depuis quelques années, d'autres méthodes ont été utilisées pour faire croître des cristaux ou des fibres monocristallines de YAG. On peut citer par exemple la méthode des gradients de température<sup>186,187</sup> qui permet de faire croître de façon unidirectionnelle des cristaux de grande taille. Concernant les fibres, on trouve principalement les techniques dites « Micro-Pulling Down » ( $\mu$ -PD) et la méthode LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*) ou technique de zone flottante par fusion laser<sup>185</sup>. La première consiste à faire croître une fibre monocristalline à travers un capillaire tandis que la seconde dérive de la fusion de zone<sup>185</sup>.

Récemment, Ikesue *et al.*<sup>188</sup> ont réalisé des mono- et poly- cristaux de YAG à partir des oxydes métalliques correspondants, après réaction solide et séchage sous vide (méthode utilisée jusqu'alors pour produire les céramiques transparentes<sup>155</sup>). Ce procédé autorise un taux de dopage en ions terres rares de la matrice YAG supérieur à ceux offerts par la méthode Czochralski.

Nos travaux de recherche portant sur des matériaux luminescents élaborés sous forme de poudres et de couches minces, nous allons développer dans les paragraphes qui vont suivre les différents protocoles de synthèse mis en œuvre dans la littérature afin d'obtenir la matrice YAG ou d'autres matrices de la famille des grenats. Dans un premier temps, intéressons-nous aux protocoles classiques qui englobent la voie solide.

### C.2.2 Procédés classiques de céramisation

La voie solide menant à la matrice  $Y_3Al_5O_{12} : RE$  (RE : Rare-Earth – ion de terre rare servant de dopant) consiste à faire réagir à très haute température les oxydes métalliques correspondants ( $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  et l'oxyde de terre rare généralement  $RE_2O_3$ ) intimement mélangés au préalable. C'est un protocole relativement simple à mettre en œuvre puisqu'il permet l'obtention de la phase YAG en une seule étape. De plus, il engendre un faible coût de par la nature des réactifs mis en jeu, c'est pourquoi c'est le protocole le plus utilisé en milieu industriel<sup>93,126</sup>.

---

<sup>185</sup> E. Cañibano Crespo, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard, Lyon I, soutenue publiquement le 2 juillet 2004.

<sup>186</sup> Y. Dong, G. Zhou, J. Xu, G. Zhao, F. Su & coll., *J. Cryst. Growth* **286**, pp.476-480 (2006) « Color centers and charge state change in Ce :YAG crystals grown by temperature gradient techniques »

<sup>187</sup> D. Zhang, L. Su, H. Li, X. Qian & J. Xu, *J. Cryst. Growth* **294**, pp.437-441 (2006) « Characteristics and optical spectra of V :YAG crystal grown in reducing atmosphere »

<sup>188</sup> A. Ikesue, Y.L. Aung, T. Yoda, S. Nakayama & T. Kamimura, *Opt. Mater.*, sous presse (2007) « Fabrication and laser performance of polycrystal and single crystal Nd :YAG by advanced ceramic processing »



Il présente pourtant plusieurs inconvénients. Pour obtenir la phase YAG pure, notamment exempte d'impuretés ou de phases parasites telles que YAP ou YAM, il est nécessaire de chauffer le mélange de poudres à des températures supérieures à 1500°C et ce pendant plusieurs heures (voire dizaines d'heures) en présence d'un fondant tel que  $\text{BaF}_2$ <sup>93,126,189</sup>. Un tel traitement thermique engendre des particules de tailles importantes, ce qui rend nécessaire une étape de broyage. Il en résulte l'apparition de défauts et d'impuretés à la surface des particules dont la distribution est polydisperse. De plus, plusieurs cycles de broyage-mélange-calcination sont souvent nécessaires pour obtenir la phase pure ce qui ne fait qu'augmenter la présence de défauts ou d'impuretés au sein du produit cristallisé final. Ces phénomènes induisent une diminution de la brillance et donc de l'efficacité lumineuse de ces matériaux.

Notons également que c'est ce procédé qui sert de première étape à l'élaboration de céramiques transparentes destinées aux lasers notamment<sup>155,156</sup>.

Ce procédé de synthèse a été amélioré par l'introduction d'une étape d'homogénéisation des précurseurs en milieu liquide, offrant notamment une meilleure distribution des ions dopants dans la matrice. On obtient par cette voie un matériau présentant une cristallinité supérieure à la poudre correspondante réalisée sans mélange des réactifs en voie humide et dont les propriétés de luminescence sont supérieures<sup>190</sup>. Cependant, cette amélioration du protocole de synthèse par voie solide ne permet pas de diminuer suffisamment la température de calcination nécessaire à la cristallisation du composé pour pallier aux problèmes morphologiques que ce traitement thermique engendre. Afin de synthétiser la matrice YAG à basse température sans avoir à recourir à des processus de broyage néfastes à ses propriétés de luminescence, de nombreuses voies de synthèse dites par « chimie douce » ont été développées.

### C.2.3 Procédés par chimie douce

On peut classer les procédés de chimie douce utilisés pour synthétiser la matrice YAG en plusieurs catégories selon la nature des précurseurs utilisés, le solvant employé et les conditions de synthèse (pH, pression...). En effet, ce sont ces paramètres qui conditionnent la nature des réactions mises en jeu lors de la synthèse (réaction de polymérisation, de substitution chimique ou encore de précipitation). On distingue en particulier les synthèses réalisées par voie hydrothermale, solvothermale, par co-précipitation ou encore les protocoles faisant intervenir un intermédiaire gel d'origine organique ou minérale, souvent qualifiés de « sol-gel » (parfois à tort selon les puristes qui réservent ce terme à des

---

<sup>189</sup> Y.D. Huh, Y.S. Cho & Y.R. Do, *Bull. Korean Chem. Soc.* **23**, pp.1435-1438 (2002) « The Optical Properties of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{z}(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_z$  Phosphors for White LED »

<sup>190</sup> E. Pinel, *Thèse de doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont II, soutenue publiquement le 28 janvier 2005.

synthèses impliquant uniquement des précurseurs organiques). Dans la suite de ce paragraphe, nous décrirons brièvement ces divers protocoles, la liste n'étant pas exhaustive. Le procédé utilisé lors de ces travaux de recherche, à savoir le procédé sol-gel faisant intervenir des intermédiaires réactionnels organiques (alcoxydes), ne sera abordé que lors du prochain paragraphe (Chapitre 1 :C.3).

### C.2.3.a) Voie « sol-gel » faisant intervenir un gel citrate

Dans ce genre de procédé, très répandu pour synthétiser la matrice YAG, dopée ou non par des ions de terres rares, les précurseurs utilisés sont généralement des nitrates<sup>191</sup> (d'yttrium, d'aluminium et de terre rare), mais on trouve également des chlorures<sup>192</sup> ou un mélange nitrates/oxydes<sup>193</sup>. Les nitrates (ou chlorures) sont mis en solution dans de l'eau distillée tandis que les oxydes sont dissous dans l'acide nitrique, conduisant à la formation de chélates. Les solutions correspondantes sont ensuite mélangées à température ambiante dans les proportions stœchiométriques puis on y ajoute une quantité connue d'acide citrique utilisé comme agent chélatant ou agent de gélification. Le mélange est porté à 75-80°C pendant plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'un gel qui est ensuite séché en étuve. Le gel sec (xérogel) qui en résulte est légèrement broyé puis calciné afin d'obtenir la poudre cristallisée. Ce type de protocole est relativement efficace et permet de synthétiser la matrice YAG pure à des températures de l'ordre de 800 à 900°C<sup>193</sup>, cette température dépendant de la nature exacte des précurseurs utilisés.

Plusieurs variantes du procédé gel-citrate existent : on trouve par exemple l'ajout d'éthylène glycol<sup>194,195</sup> (ou 1,2 éthane-diol) ou de polyéthylène-glycol (le procédé est alors qualifié de « méthode polymérique »), utilisés comme agents de gélification ou agents complexants, au cours de la synthèse. Cette variante est bien sous le nom de « méthode Pechini »<sup>196</sup> et est basée sur la polyestérification des citrates formés. Elle a été utilisée pour former non seulement du YAG (poudres<sup>197</sup> et films<sup>198</sup>) mais aussi

<sup>191</sup> P. Vaqueiro & M.A. Lopez-Quintela, *J. Mater. Chem.* **8**, pp.161-163 (1998) « Synthesis of yttrium aluminium garnet by the citrate gel process »

<sup>192</sup> D. Hreniak, W. Stręk, P. Mazur, R. Pazik & M. Ząbkowska-Waclawek, *Opt. Mater.* **26**, pp.117-121 (2004) « Luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanocrystallites prepared by the sol-gel method »

<sup>193</sup> Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang & H.J. Zhang, *Opt. Mater.* **20**, pp.13-20 (2002) « Preparation of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu phosphors by citric-gel method and their luminescent properties »

<sup>194</sup> A. Leleckaite & A. Kareiva, *Opt. Mater.* **26**, pp.123-128 (2004) « Synthesis of garnet structure compounds using aqueous sol-gel processing »

<sup>195</sup> W.T. Hsu, W.H. Wu & C.H. Lu, *Mat. Sci. Eng. B* **104**, pp.40-44 (2003) « Synthesis and luminescent properties of nano-sized Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors »

<sup>196</sup> M.P. Pechini, *US Patent 3330697* (1967) « Preparation of strontium titanate ceramic and internal boundary layer capacitors by the Pechini method »

<sup>197</sup> D. Hreniak, J. Hölsä, M. Lastusaari & W. Stręk, *J. Lumin.* **122-123**, pp.91-94 (2007) « Effect of grain size and concentration of active ions on structural and optical behavior of Eu<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanocrystallites »

d'autre grenats tels que le LuAG ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )<sup>199</sup>. Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, d'étude comparative visant à démontrer l'effet bénéfique de l'ajout d'éthylène glycol aussi est-il difficile d'apprécier son impact sur les propriétés ou le processus de cristallisation du YAG. Toutefois, notons que ces procédés permettent l'obtention de la phase YAG pure à des températures proches de celles observées dans les protocoles ne faisant pas intervenir l'éthylène-glycol.

Cette méthode permet donc d'obtenir la matrice YAG à relativement faible température mais l'introduction d'acide citrique dans le milieu réactionnel peut induire la présence d'impuretés carbonées même après calcination à haute température ce qui est préjudiciable aux propriétés de luminescence du matériau élaboré (étude réalisée sur des poudres YAG :Ce, Sm ou Tb<sup>200</sup>). Hsu *et al.*<sup>195</sup> ont montré quant à eux qu'une poudre de YAG :Eu<sup>3+</sup> issue de ce procédé présentait une fluorescence bien plus intense qu'une poudre similaire issue de la voie solide, et ceci même à des températures de calcination bien plus faibles (900°C contre 1500°C).

#### C.2.3.b) Coprécipitation

Cette méthode est généralement appliquée pour obtenir des composés multi-éléments tels que les oxydes mixtes. Elle consiste à préparer une solution des différents précurseurs, qui sont généralement des nitrates puis à provoquer leur insolubilisation par l'ajout d'une base forte de type ammoniacale (ou dérivés) ou soude ou bien grâce à un composé de type urée qui conduisent à la formation d'hydroxydes ou de carbonates<sup>201,202</sup>. Le précipité peut également être formé en ajoutant goutte à goutte la solution de précurseur à la solution de précipitant : on parle alors de « reverse strike » précipitation<sup>203</sup>. Cette précipitation inversée permet d'obtenir une plus grande homogénéité des cations impliqués dans la synthèse au sein de la matrice finale. Après l'étape de précipitation, le précipité est séparé du solvant par

---

<sup>198</sup> P.Y. Jia, J. Lin, X.M. Han & M. Yu, *Thin Solid Films* **483**, pp.122-129 (2005) « Pechini sol-gel deposition and luminescence properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ;  $0 \leq x \leq 5$ ) thin films »

<sup>199</sup> S.A. Cicillini, A.M. Pires & O.A. Serra, *J. Alloys Compd.* **374**, pp.169-172 (2004) « Luminescent and morphological studies of Tm-doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  fine powders for scintillator detector application »

<sup>200</sup> Y. Zhou, J. Lin, M. Yu, S. Wang & H. Zhang, *Mater. Lett.* **56**, pp.628-636 (2002) « Synthesis-dependent luminescence properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Re}^{3+}$  (Re = Ce, Sm, Tb) phosphors »

<sup>201</sup> X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang & H. Cui, *Opt. Mater.* **25**, pp.407-412 (2004) « Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent »

<sup>202</sup> H. Wang, L. Gao & K. Niihara, *Mat. Sci. Eng. A* **288**, pp.1-4 (2000) « Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method »

<sup>203</sup> P. Apte, H. Burke & H. Pickup, *J. Mater. Res.* **7**, pp.706-711 (1992) « Synthesis of yttrium aluminum garnet by reverse strike precipitation »

filtration<sup>204</sup> ou par centrifugation<sup>205</sup>. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis décomposé thermiquement en oxydes.

Cette voie de synthèse a permis l'obtention de poudres de YAG non dopées<sup>206</sup> et dopées par les ions  $Tb^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  ou encore  $Eu^{3+}$  dès 800-900°C<sup>200-204</sup>. Ces poudres présentent généralement des propriétés de luminescence proches de celles des matériaux issus des voies citrate ou solide<sup>200,204</sup>. C'est une méthode relativement économique du fait des précurseurs de faible coût mais elle ne permet pas, ordinairement, de contrôler la morphologie des poudres obtenues, ni d'accéder à des mises en formes particulières telles que les films minces. Pour pallier ces inconvénients, Zhou *et al.*<sup>207</sup> ont développé une méthode dont l'objectif est de permettre le contrôle de la morphologie des particules obtenues en réalisant la co-précipitation dans une empreinte de gélatine. Toutefois, les clichés MET issus de cette étude semblent peu convaincants et ne permettent pas de mettre en évidence de façon indéniable un réel contrôle de la morphologie.

### C.2.3.c) Synthèse par combustion

Cette voie de synthèse utilise le même type de précurseurs que la voie « citrate » à savoir des nitrates, précurseurs relativement répandus et bon marché. Elle est basée sur une réaction d'oxydo-réduction entre ces nitrates et un carburant organique tels que l'urée<sup>208</sup>, la glycine<sup>209</sup>, ou un carbohydrazide<sup>210</sup>. Cette réaction exothermique<sup>211</sup>, très vigoureuse, entraîne une germination explosive qui consomme la plus grande partie des réactifs et conduit alors à des poudres ultrafines. C'est

---

<sup>204</sup> Y. Pan, M. Wu & Q. Su, *Mat. Sci. Eng. B* **106**, pp.151-156 (2004) « Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor »

<sup>205</sup> F. Yuan & H. Ryu, *Mat. Sci. Eng. B* **107**, pp.14-18 (2004) « Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation »

<sup>206</sup> S.M. Sim, K.A. Keller & T.I. Mah, *J. Mater. Sci.* **35**, pp.713-717 (2000) « Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods »

<sup>207</sup> J. Zhou, F. Zhao, X. Wang, Z. Li, Y. Zhang & L. Yang, *J. Lumin.* **119-120**, pp.237-241 (2006) « Template synthesis and luminescent properties of nano-sized YAG:Tb phosphors »

<sup>208</sup> C.H. Lu, W.T. Hsu, J. Dhanaraj & R. Jagannathan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, pp.3723-3729 (2004) « Sol-gel pyrolysis and photoluminescent characteristics of europium-ion doped yttrium aluminum garnet nanophosphors »

<sup>209</sup> S. Ramanathan, M. B. Kakade, S. K. Roy and K. K. Kutty, *Ceram. Int.* **29**, pp.477-484 (2003) « Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders »

<sup>210</sup> O.A. Lopez, J. McKittrick & L.E. Shea, *J. Lumin.* **71**, pp.1-11 (1997) « Fluorescence properties of polycrystalline  $Tm^{3+}$  - activated  $Y_3Al_5O_{12}$  and  $Tm^{3+}$ - $Li^+$  co-activated  $Y_3Al_5O_{12}$  in the visible and near IR ranges »

<sup>211</sup> M.B. Kakade, S. Ramanathan & P.V. Ravindran, *J. Alloys Compd.* **350**, pp.123-129 (2003) « Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate-urea solution combustion reactions—a comparative study »

pourquoi elle est souvent utilisée pour élaborer des nanoparticules<sup>212</sup>, notamment dans le cadre de l'élaboration de matériaux luminescents. La taille de ces particules dépend de la température de la flamme qui engendre la réaction et du rapport nitrate/carburant organique.

Cette voie de synthèse a été utilisée pour élaborer des nano poudres de YAG dopées par les ions  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  ou encore  $\text{Tb}^{3+}$  dont les propriétés de luminescence ont été étudiées<sup>204,208</sup>. Ce procédé met en oeuvre une flamme dont la température peut atteindre près de  $1600^{\circ}\text{C}$ <sup>211</sup>. Il est donc difficile de quantifier la température de début de cristallisation des poudres de YAG élaborées par cette technique.

Ces matériaux présentent une grande porosité<sup>211</sup> ce qui constitue l'inconvénient majeur de cette technique. En effet, plusieurs études<sup>208</sup>, ont montré que cette méthode conduit, à haute température, à des matériaux moins efficaces en termes de rendement lumineux que ceux synthétisés par voie solide par exemple, ce qui est en bon accord avec les densités respectives de ces matériaux. De plus, les risques d'explosion peuvent limiter l'exploitation de cette méthode à l'échelle industrielle<sup>211</sup>.

L'ensemble des procédés de synthèse par chimie douce décrits précédemment permet l'obtention de la matrice YAG pure à des températures généralement beaucoup plus basses que la température requise pour la voie classique de céramisation en milieu solide. Toutefois, cette température reste de l'ordre de  $900^{\circ}\text{C}$  (pour obtenir une cristallisation convenable). Afin d'abaisser encore cette température, les voies hydrothermale et solvothermale ont été développées.

### C.2.3.d) Voies hydrothermale et solvothermale

Ces voies de synthèse sont caractérisées par un traitement thermique à faible température sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse composée d'oxydes ou d'hydroxydes, cette solution étant généralement à l'état supercritique<sup>213</sup>. La première étape est similaire à celle du procédé de co-précipitation ; les précurseurs utilisés le plus fréquemment sont des nitrates et des chlorures.

Dans le cas de la voie hydrothermale, la solution aqueuse obtenue après précipitation est introduite dans un autoclave sous pression et portée à  $400^{\circ}\text{C}$  et 30 MPa. Après filtration et séchage du résidu, la phase YAG<sup>213,214</sup> est obtenue.

La voie solvothermale diffère de la voie hydrothermale par la nature de la solution introduite dans l'autoclave et par conséquent par les conditions de température et de pression utilisées. Ainsi, Li *et al.*<sup>215</sup>

---

<sup>212</sup> R. Bazzi, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard, Lyon I, soutenue publiquement le 17 décembre 2004.

<sup>213</sup> Y. Hakuta, K. Seino, H. Ura, T. Adschiri, H. Takizawa & K. Arai, *J. Mater. Chem.* **9**, pp.2671-2674 (1999) « Production of phosphor (YAG:Tb) fine particles by hydrothermal synthesis in supercritical water »

<sup>214</sup> Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri & K. Arai, *Mat. Res. Bull.* **38**, pp.1257-1265 (2003) « Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water »

ont élaboré la phase YAG pure dès 280-300°C sous une pression de 10 MPa en utilisant un mélange mixte éthanol :eau dans des proportions 2 :1. Ces conditions de température et de pression sont beaucoup moins drastiques que celles employées lors du procédé hydrothermal du fait que les deux types de solvant présentent des points supercritiques très différents.

Ces protocoles présentent comme principal avantage de synthétiser la matrice YAG à basse température (~300-400°C). Cependant, tout comme le procédé de coprécipitation, il ne conduit qu'à des matériaux sous forme de poudres.

#### C.2.3.e) Autres méthodes

Dans ce dernier paragraphe, nous décrirons deux procédés de synthèse utilisés ponctuellement ou développés récemment pour élaborer la matrice YAG.

##### ➤ Pulvérisation pyrolytique (« spray pyrolysis »)

Cette méthode consiste à pulvériser une solution aqueuse contenant les précurseurs, généralement des nitrates. Cette suspension est vaporisée dans une suite de réacteurs à l'aide d'un nébuliseur ultrasonique puis séchée et calcinée à haute température pour obtenir l'oxyde final. Typiquement, dans le cas du YAG<sup>144,216</sup>, les réacteurs sont maintenus à des températures de l'ordre de 900°C et la phase obtenue est amorphe. Il est donc nécessaire de réaliser un post-traitement à haute température (1300-1400°C). Malgré des traitements thermiques importants et comparables à ceux de la voie solide, ce procédé présente l'avantage de conduire à des particules sphériques et non aggrégées dont les propriétés sont paramétrables via notamment le débit de la solution à travers les réacteurs ou la concentration de la solution nébulisée<sup>216,217</sup>.

##### ➤ Méthode développée par Zych *et al.*<sup>218</sup>

En 2006, Zych *et al.*<sup>218</sup> ont développé un procédé permettant de synthétiser la matrice YAG (YAG :Eu en l'occurrence) à une température inférieure à 500°C tout en restant à pression ambiante. Il ont réalisé un mélange de nitrates en solution qu'ils ont ensuite séché puis ils y ont ajouté le mélange

---

<sup>215</sup> X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui & F. Han, *Mat. Res. Bull.* **39**, pp.1923-1930 (2004) « YAG:Ce nano-sized phosphor particles prepared by a solvothermal method »

<sup>216</sup> Y.C. Kang, I.W. Lenggoro, S.B. Park & K. Okuyama, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, pp.1855-1858 (1999) « Photoluminescence characteristics of YAG:Tb phosphor particles with spherical morphology and non-aggregation »

<sup>217</sup> Y.C. Kang, I.W. Lenggoro, S.B. Park & K. Okuyama, *Mat. Res. Bull.* **35**, pp.789-798 (2000) « YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis »

<sup>218</sup> E. Zych, A. Walasek, L. Kępiński & J. Legendziewicz, *J. Lumin.* **119-120**, pp.576-580 (2006) « Low temperature synthesis of YAG:Eu spheroidal monocrystalline submicron-sized particles »

$\text{NaNO}_2$ - $\text{KNO}_2$  avant de calciner puis de laver plusieurs fois le résidu obtenu à l'eau. La poudre obtenue est submicronique mais pas monodisperse.

Les protocoles de synthèse détaillés dans les paragraphes précédents, mise à part la voie citrate, présentent l'inconvénient soit d'être réalisés dans des conditions extrêmes de température et/ou de pression, soit de ne pouvoir accéder aux intermédiaires réactionnels (notamment sols), ce qui empêche l'orientation de la synthèse en fonction de ses « besoins » en termes de morphologie de particules ou de mise en forme du matériau. Le tableau 1-11 résume les caractéristiques de ces méthodes.

Nos travaux de recherche se sont donc orientés vers un autre procédé de chimie douce, bien connu pour l'obtention de matériaux multi-éléments, en particulier les oxydes<sup>219</sup> : le procédé sol-gel.

Voie de synthèse	Conditions d'obtention du YAG	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Plusieurs heures à 1500-1600°C en présence d'un fondant de type $\text{BaF}_2$	Economique, rapide et facile à mettre en oeuvre	Phase YAG pas toujours pure, pas de contrôle morphologique, répartition inhomogène des éléments (ségrégation), formation de poudres uniquement
Voie citrate Méthode Pechini	Réaction en solution autour de 80°C puis traitement thermique à 800-900°C	Economique, température de cristallisation basse, accès aux intermédiaires réactionnels, mise en forme possible des matériaux	Formation de citrates parfois difficiles à éliminer
Co-précipitation	Réaction en solution en milieu très basique puis traitement thermique à 800-900°C	Economique, température de cristallisation basse	Pas ou peu de contrôle morphologique, formation de poudres uniquement
Combustion	Mise en solution des réactifs puis combustion du milieu réactionnel dont la température peut atteindre 1600°C	Economique, obtention de nanoparticules dont la taille peut être contrôlée plus moins efficacement	Risques d'explosion, matériaux très poreux, ce qui peut être préjudiciables pour les propriétés optiques, formation de poudres uniquement
Voies hydrothermale et solvothermale	Réaction en autoclave sous haute pression (10-30 Mpa) et température moyenne (300-400°C)	Température de cristallisation très basse	Pas de contrôle morphologique, formation de poudres uniquement
Pulvérisation pyrolytique	Réaction en solution puis pulvérisation à 900°C – post-calcination autour de 1300-1400°C	Obtention de particules sphériques et non agrégées, formation possible de films	Traitement thermique important, difficile à mettre en oeuvre

**Tableau 1-11** : Caractéristiques des principales voies de synthèse de la matrice YAG rapportées dans la littérature (hors sol-gel)

<sup>219</sup> K.S. Mazdiyasi, *Ceram. Int.* **8**, pp.42-56 (1982) « Powder synthesis from Metal-Organic Precursors »

### C.3 Le procédé sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui constate dès 1846 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide »<sup>220</sup>. Bien que connu depuis plus de 150 ans, ce procédé sol-gel n'a rencontré un véritable essor que depuis les années 1970, à partir desquelles la firme allemande Schott a mis en place un procédé industriel basé sur la chimie du sol-gel<sup>221</sup>. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont désormais multiples<sup>221</sup> car il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles<sup>222</sup>, comme nous pourrons le voir au travers des paragraphes qui vont suivre.

#### C.3.1 Généralités

##### C.3.1.a) Principes

Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique<sup>222</sup> : en partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation<sup>223</sup>. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée<sup>224</sup>.

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel<sup>222</sup> :

- Un **sol** est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques.
- Un **gel** correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique »

---

<sup>220</sup> M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* **16**, pp.129-166 (1846) « Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers »

<sup>221</sup> H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **40**, pp.115-130 (2006) « Considerations about the sol-gel process : from the classical sol-gel route to the advanced chemical nanotechnologies »

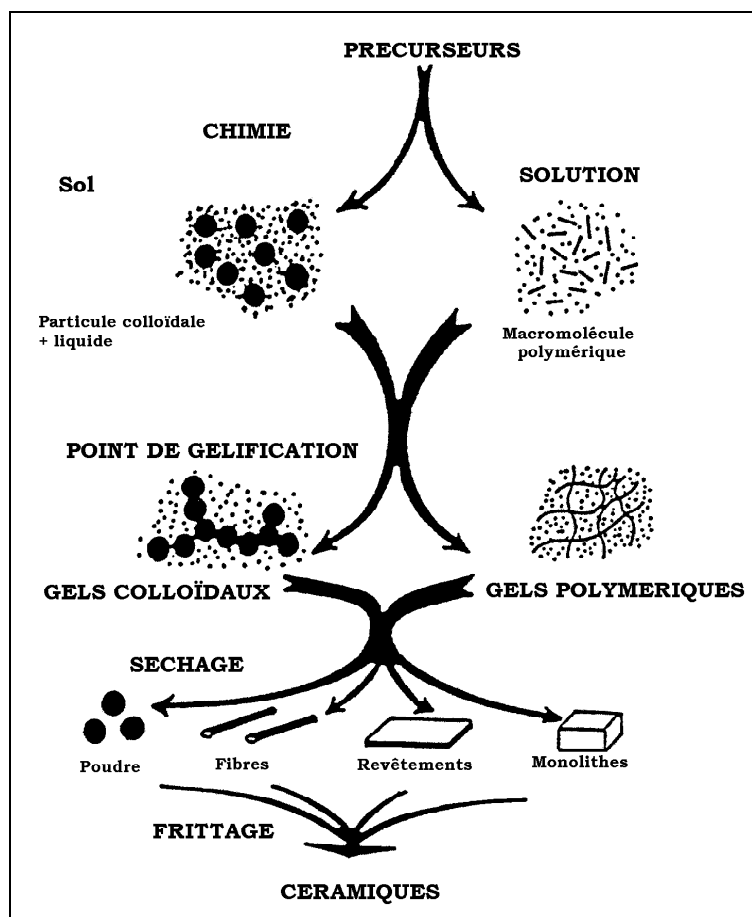
<sup>222</sup> C.J. Brinker & G.W. Scherer, *Sol-gel Science : the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, 1990.

<sup>223</sup> M. Henry, J.P. Jolivet & J. Livage, *Ultrastructure Processing of Advances Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1992, pp.23-45 « Role of complexation in the sol-gel chemistry of metal oxides »

<sup>224</sup> J. Livage, *Actual. Chimique* **Oct. 1997**, pp.4-10 (1997) « Les procédés sol-gel : de l'art du feu à la chimie douce »



La transition du sol vers le gel peut donc s'effectuer soit en destabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant (apparition du phénomène d'aggrégation), soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution<sup>225,226</sup>. Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application à laquelle on le destine : poudres, fibres, films minces ou encore matériaux massifs. Les différentes étapes conduisant à l'obtention du matériau final sont schématisées à la figure 1-36 :



**Figure 1-36** : Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel

Lorsqu'un gel polymérique vieillit, un rétrécissement du réseau s'opère par réticulation, donnant lieu à l'expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse »<sup>226</sup>. D'autre part, le séchage du gel polymérique peut être réalisé soit en conditions atmosphériques, conduisant à un « xérogel » après évaporation du solvant, soit en conditions supercritiques. On a alors extraction du solvant et l'on obtient un « aérogel », généralement moins dense que le xérogel<sup>222,226</sup>. Après le séchage, on obtient le matériau final grâce à un traitement thermique donnant lieu à la densification du gel : c'est le frittage.

<sup>225</sup> O. Poncelet, *Thèse de Doctorat*, Université de Nice, soutenue publiquement le 10 septembre 1988.

<sup>226</sup> L.L. Hench & J.K. West, *Chem. Rev.* **90**, pp.33-72 (1990) « The sol-gel Process »

Historiquement, deux voies principales sont décrites dans la littérature<sup>223</sup> selon que le précurseur est un sel inorganique dissous dans une solution aqueuse ou un alcoolate (alcoxyde) dissous dans un solvant organique. Nous développerons uniquement la seconde voie qui est celle qui a été utilisée lors de ce travail de thèse.

### C.3.1.b) Chimie des alcoxydes : intérêt et mécanismes réactionnels

#### ➤ Intérêts des alcoxydes

Les intermédiaires réactionnels sont des alcoxydes métalliques ou composés métallo-organiques dont la formule générale simplifiée peut s'écrire  $M(OR)_n$ , avec M un métal de valence n et R un groupe alkyle ou aryle<sup>219,227</sup>.

Ce sont des composés facilement accessibles pour un grand nombre d'éléments du tableau périodique<sup>228</sup> : Bradley *et al.*<sup>229</sup> les présentaient comme des composés hydroxydes au sein desquels l'hydrogène a été remplacé par un groupement alkyl (ou aryl). La méthode la plus simple pour obtenir des alcoxydes métalliques est la réaction directe entre le métal M et l'alcool R-OH tel que<sup>227</sup> :



Ils peuvent également être synthétisés par réaction entre le chlorure métallique et un alcoxyde d'alcalin ou entre le chlorure métallique et l'alcool<sup>225</sup>, notamment en présence d'ammoniac  $NH_3$ <sup>229</sup>.

Outre une accessibilité simple, ces composés peuvent être purifiés facilement par les procédés classiques de distillation ou encore de recristallisation et sont très stables thermodynamiquement ce qui leur permet d'être aisément conservés en milieu inerte. Leur solubilité est importante dans de multiples solvants, ce qui représente une caractéristique importante lors de la mise en oeuvre du procédé sol-gel.

De plus, la fonctionnalité et la réactivité de ces composés sont facilement modulables<sup>225,228,230</sup>, notamment en faisant varier leur sphère de coordination. On peut donc accéder à des précurseurs « sur mesure ». C'est d'ailleurs cette spécificité qui permet au procédé sol-gel d'offrir une si grande flexibilité en termes de composition de matériau. Notons enfin que les co-produits issus des réactions entre

---

<sup>227</sup> D.C. Bradley, *Chem. Rev.* **89**, pp.1317-1322 (1989) « Metal alkoxides as Precursors for Electronic and Ceramic Materials »

<sup>228</sup> J. Livage, M. Henry & C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.* **18**, pp.259-341 (1988) « Sol-gel chemistry of transition metal oxides »

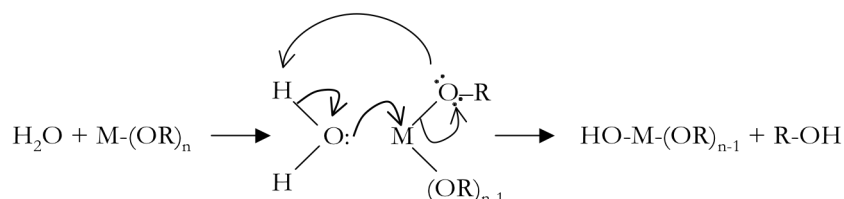
<sup>229</sup> D.C. Bradley, R.C. Mehrotra & D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, Londres, 1978.

<sup>230</sup> C. Sanchez, J. Livage M. Henry & F. Babonneau, *J. Non Cryst. Solids* **100**, pp.65-76 (1988) « Chemical modification of alkoxide precursors »

alcoxydes sont généralement volatils ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R-OH}$ ) – voir paragraphe suivant – et seront donc éliminés au cours de l'étape de frittage.

➤ Mécanismes réactionnels

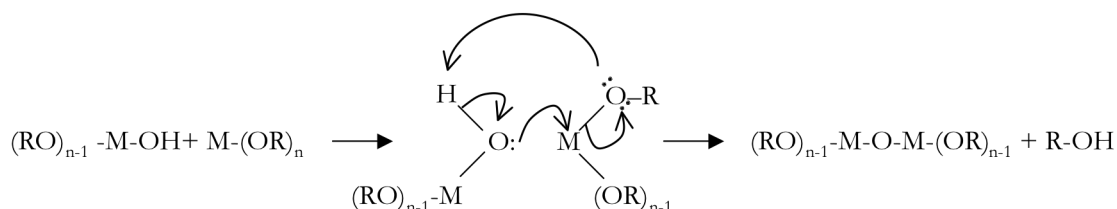
Les réactions impliquées dans le processus de polymérisation sol-gel sont essentiellement de deux types : hydrolyse et condensation. L'hydrolyse correspond à l'étape d'initiation du processus de polymérisation et conduit à une hydroxylation partielle ou totale du composé métallo-organique selon la réaction :



L'électronégativité du groupe alcoxo rend le métal vulnérable pour une attaque nucléophile. On a alors addition nucléophile de la molécule d'eau sur le métal puis transfert d'un proton vers l'alcoolate<sup>228</sup>. Cette étape d'hydroxylation correspondant à une substitution nucléophile s'accompagne d'une libération d'alcool. Le taux d'hydroxylation de l'alcoxyde dépend fortement du degré d'hydrolyse  $h$  ( $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}-(\text{OR})_n]$ ) mais également du  $\text{pH}$ <sup>222,225</sup>. Les facteurs influençant les différentes étapes du procédé sol-gel seront détaillés dans le tableau 1-12.

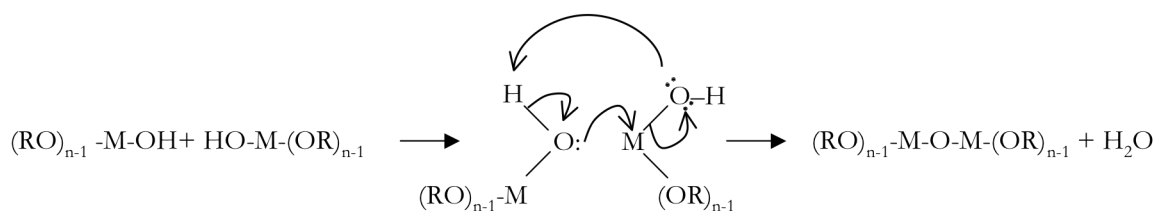
Dès que l'espèce réactive  $_{n-1}(\text{RO})\text{-M-OH}$  est formée, elle peut réagir avec une molécule semblable ou avec une molécule d'alcoxyde non hydrolysée ; commence alors l'étape de propagation pendant laquelle vont se produire les réactions de condensation suivantes<sup>222,231</sup> :

- **L'alcoxolation** consiste à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques tout en libérant une molécule d'alcool :

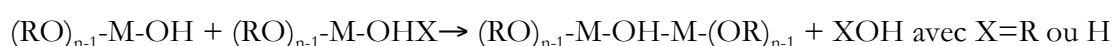


- **L'oxolation** consiste aussi à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques mais s'accompagne, quant à elle, d'une déshydratation :

<sup>231</sup> C. Sanchez & J. Livage, *New J. Chem.* **14**, pp.513-521 (1990) « Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors »

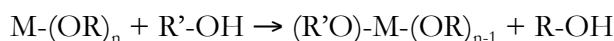


Ces réactions d'oxolation et alcoxolation peuvent être en concurrence avec d'autres types de réactions qui conduisent non pas à la formation de ponts oxygènes entre les atomes métalliques mais à l'établissement de ponts hydroxo OH. Ces processus sont appelés **réactions d'olation** et peuvent être décrits par la réaction :



Cette réaction n'est possible que dans le cas où  $n$  ne correspond pas exactement à la valence du métal  $M^{228}$ .

Notons que les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, ces réactions sont réalisées dans un solvant alcoolique qui est en général l'alcool parent correspondant  $R-OH$ . Cette précaution permet d'éviter les réactions d'alcoolyse qui peuvent intervenir entre l'alcoxyde et le solvant  $R'-OH^{226,232}$  telles que :



Cette substitution de  $R$  par  $R'$  modifierait alors la réactivité de l'alcoxyde, la nature du groupement alcoxo étant un élément déterminant pour les cinétiques de réaction.

C'est la combinaison des phases d'hydrolyse et de condensation qui entraîne le passage du sol vers le gel. En effet, les réactions impliquées dans ces différentes étapes conduisent généralement à l'élaboration de macromolécules ou polymères dont la structure et la morphologie dépendent entre autres de la fonctionnalité du monomère formé (= nombre de liaisons que ce monomère peut établir)<sup>222</sup>. Ainsi, on atteint une structure tridimensionnelle dès que cette fonctionnalité est supérieure à 2 ce qui est communément le cas si l'alcoxyde précurseur n'est pas modifié chimiquement (voir le paragraphe C.3.2). Le procédé de gélification est d'ailleurs favorisé par le fait qu'il s'accompagne de la formation de liaisons « fortes » à savoir des liaisons covalentes<sup>233</sup>. La nature du polymère obtenu dépend également de la contribution de chaque type de réaction (hydrolyse ou condensation). On peut par

<sup>232</sup> J.C. Pouxviel, J.P. Boilot, J.C. Beloeil & J.Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids* **89**, pp.345-360 (1987) « NMR study of the sol/gel polymerization »

<sup>233</sup> M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer & V. Huch, *J. Mater. Chem.* **9**, pp.3069-3079 (1999) « Low temperature synthesis of nanocrystalline  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) and Ce-doped  $Y_3Al_5O_{12}$  via different sol-gel methods »

exemple accélérer l'étape d'hydrolyse en se plaçant en milieu acide alors qu'un pH basique favorisera la condensation<sup>224</sup>. Par la suite, c'est le séchage puis la calcination du polymère obtenu qui conduisent à l'oxyde du métal M.

L'ensemble des paramètres influençant le déroulement des réactions précédemment détaillées, et donc les caractéristiques du matériau final, sont regroupées dans le tableau 1-12<sup>222,225,226,231,234,235</sup>.

- le taux d'hydrolyse  $h = [H_2O] / [M-(OR)_n]$  :
  - $h < 1$  : condensation régie par la formation de ponts par alcoxylation ➔ matériaux sous forme de chaînes.
  - $1 < h < n$  : formation de gels polymériques ➔ matériaux sous forme de fibres ou revêtements.
  - $h > n$  : formation de polymères très réticulés, de gels colloïdaux voire de précipités si un grand excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde ➔ matériaux sous formes de gels massifs ou poudres.
- le solvant et la dilution :
  - un solvant protique polaire accroît la vitesse d'hydrolyse.
  - en présence d'un alcool autre que l'alcool parent, on peut avoir des réactions d'alcoolyse modifiant la cinétique de la réaction.
  - une dilution trop importante conduit à des cinétiques de réaction beaucoup plus lentes et faisant intervenir le phénomène de diffusion des molécules dans le solvant.
- le nombre de groupement alkoxo : quand  $n$  augmente, la vitesse d'hydrolyse diminue.
- la nature du métal et la polarité de la liaison M-O-R : la réactivité de l'alcoxyde sera d'autant plus importante que la liaison M-O sera ionique.
- la nature de R : la vitesse d'hydrolyse augmente avec la longueur et la ramification des chaînes alkyles R.
- le pH :
  - en milieu acide, on a catalyse des réactions d'hydrolyse ce qui conduit à des matériaux à chaînes linéaires.
  - en milieu basique, on favorise les réactions de condensation, ce qui conduit à des matériaux davantage ramifiés.
  - il influence le potentiel zeta des particules, ce qui modifie les interactions électrostatiques entre ces dernières et règle la floculation ou la gélification du matériau.
- la température : une élévation de la température accroît les cinétiques de réactions.

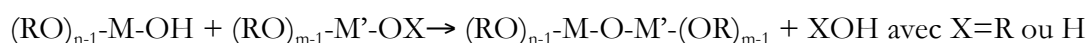
**Tableau 1-12** : Paramètres influençant le processus de polymérisation sol-gel

<sup>234</sup> S. Sakka, H. Kozuka & S.-H. Kim, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> international conference on Ultrastructure processing of ceramics, glass and composites*, Février 1987, San Diego; edited by J. D. Mackenzie, New York, 1988, pp.159-171 « Various factors affecting the conversion of silicon alkoxide solutions to gels »

<sup>235</sup> P. Colomban, *L'industrie céramique* **792**, p.186-196 (1985) « Méthodes chimiques et procédés sol-gel : ou la mise en œuvre de poudres ultrafines »

Le principal atout du procédé sol-gel est de permettre l'élaboration de matériaux dont la mise en forme, les caractéristiques morphologiques et la structure sont ajustables « à la carte ». Pour ce faire, il est nécessaire de maîtriser l'ensemble du processus, étape par étape en particulier la transition sol→gel. Or, la réactivité des alcoxydes, autres que les dérivés silicés, est telle que les processus d'hydrolyse et de condensation se déroulent bien souvent de façon spontanée au contact de l'air. Le contrôle des propriétés rhéologiques du sol et du gel passe alors par l'utilisation de modificateurs chimiques<sup>223,224,228,230,231</sup>.

L'un des autres avantages du procédé sol-gel est la possibilité de synthétiser des oxydes mixtes grâce au mélange en solution de plusieurs types de précurseurs alcoxydes<sup>236</sup>. Ces alcoxydes sont amenés à réagir entre eux selon des processus similaires à la réaction suivante<sup>225,229,237</sup> :



Ce type de réaction a été mis en évidence dans de nombreuses études menées sur les systèmes multicomposants tels que les alcoxydes de formulation  $M[Al(OR)_4]_2$  ( $M=Be, Mg, Ca, Sr...$ )<sup>237</sup> ou  $Ln[M(O^iPr)_4]_3$  ( $Ln=Y, Pr, Nd, Gd, Tb, Lu...$  et  $M=Al$  ou  $Ga$  par exemple)<sup>225,237,238,239,240</sup>. On a pu notamment isoler certains alcoxydes doubles ou hétéométalliques et en étudier la structure<sup>237,239</sup>. Ces composés conduisent ensuite, via les processus d'hydrolyse-condensation, à l'obtention des oxydes mixtes correspondants. Le principal problème rencontré dans ce genre de synthèse provient de la différence de réactivité qui peut exister entre les précurseurs alcoxydes selon leurs natures. Pour obtenir le bon matériau final et pour pouvoir en contrôler la mise en forme notamment, il est donc nécessaire de modifier les vitesses d'hydrolyse des différents précurseurs. Plusieurs méthodes existent selon le cas auquel on est confronté : hydrolyse préalable du composé le plus difficilement hydrolysable, utilisation d'un autre solvant ou encore usage de modificateurs chimiques qui permettent de diminuer la réactivité du précurseur.

Cette dernière alternative ayant été employée dans le cadre de nos travaux de recherche, principalement dans le but de pouvoir mettre en forme le matériau obtenu, nous allons présenter, lors

<sup>236</sup> B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* **12**, pp.1203-1208 « Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds »

<sup>237</sup> K.G. Caulton & L.G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **90**, pp969-995 (1990) « Synthesis, Structural Principles, and Reactivity of Heterometallic Alkoxides »

<sup>238</sup> R.C. Mehrotra, M.M. Agrawal, U.D. Tripathi & S.N. Bindal, *Proceedings of Rare-Earth Research* **2**, pp.759-770 (1969) « Double isopropoxides of yttrium lanthanons with those of aluminium and gallium »

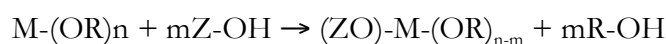
<sup>239</sup> R.C. Mehrotra, *Sol-Gel Processing and Applications*, Plenum Press, New York 1994, pp.41-60 « Heterometal alkoxides as precursors in the sol-gel process »

<sup>240</sup> C.K. Narula, W.H. Weber, J.Y. Ying & L.F. Allard, *J. Mater. Chem.* **7**, pp.1821-1829 (1997) « Incorporation of lanthanides in alumina matrices by a sol-gel process employing heterometallic alkoxides,  $M[Al(O^iPr)_4]_3$ , as precursors »

du prochain paragraphe, le rôle de ces modificateurs dans l'obtention d'une solution colloïdale stable, en détaillant le cas de l'acétylacétone.

### C.3.2 Une étape clé : l'élaboration du sol

Comme nous l'avons précisé précédemment, l'obtention de matériaux "à la carte" via le procédé sol-gel passe par une bonne maîtrise de chaque étape du processus, et en particulier l'étape de transition sol→gel. C'est pourquoi des modificateurs chimiques sont fréquemment utilisés pour permettre un contrôle plus aisé des étapes réactionnelles relatives au procédé sol-gel<sup>223,228,230</sup>. Les agents modificateurs les plus couramment employés sont des acides organiques tels que les acides acétique, citrique ou malique<sup>241,242,243</sup> et les β-dicétones<sup>228,230-231</sup> ou dérivés. En général, la modification s'opère via une substitution nucléophile entre le modificateur (Z-OH) et l'alcoxyde métallique selon la réaction<sup>222,228</sup>:



La réactivité de l'alcoxyde modifié dépend bien sûr du ligand. En général, ces ligands empêchent ou, du moins, réduisent la vitesse de condensation et agissent comme des agents de surfaces protecteurs. Par conséquent, la complexation d'un alcoxyde par un modificateur affecte fortement un certain nombre de paramètres tels que le temps de gélification (durée de la transition sol→gel), la porosité, la forme ou encore la taille des particules de l'oxyde final<sup>230-231</sup>. Un grand nombre d'études<sup>230,241,244,245,246,247,248</sup> ont été réalisées sur les procédés sol-gel impliquant l'utilisation de tels

<sup>241</sup> Sanchez C., Babonneau F., Doeuff S. & Léaustic A., *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> international conference on Ultrastructure processing of ceramics, glass and composites*, Février 1987, San Diego; edited by J. D. Mackenzie, New York, 1988, pp.77-87 « Chemical modifications of titanium alkoxide precursors »

<sup>242</sup> P. Vaqueiro & M.A. Lopez-Quintela, *Chem. Mater.* **9**, pp.2836-2841 (1997) « Influence of complexing agent and pH on yttrium-iron-garnet synthesized by the sol-gel method »

<sup>243</sup> H. Izutsu, F. Mizukami, T. Sashida, K. Maeda, Y. Kiyozumi & Y. Akiyama, *J. Non-Cryst. Solids* **212**, pp.40-48 (1997) « Effect of malic acid on structure of silicon alkoxide derived silica »

<sup>244</sup> M. Chatry, M. Henry, M. In, C. Sanchez & J. Livage, *J. Sol Gel Sci. Techn.* **1**, pp.233-240 (1994) « The role of complexing ligands in the formation of non-aggregated nanoparticles of zirconia »

<sup>245</sup> G. Rinn & H. Schmidt, *Ceram. Trans.* **1A**, pp.23-30 (1988) « Preparation of monodispersed zirconia powders from solution »

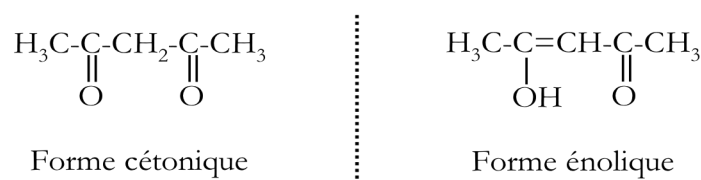
<sup>246</sup> A. Léaustic, F. Babonneau & J. Livage, *Chem. Mater.* **1**, pp.240-247 et pp.248-252 (1989) « Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides Ti(OR)<sub>4</sub> (OR=O<sup>i</sup>Pr, OEt) modified by acetylacetonate »

<sup>247</sup> A. Ponton, S. Barboux-Doeuff & C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, pp.45-53 (2005) « Physico-chemical control of sol-gel transition of titanium alkoxide-based materials studied by rheology »

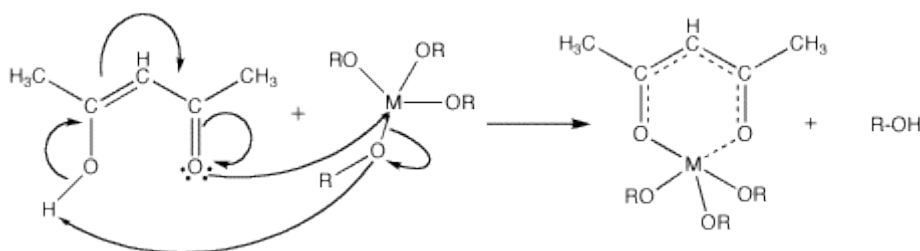
<sup>248</sup> R. Nass & H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **121**, pp.329-333 (1990) « Synthesis of an alumina coating from chelated aluminium alkoxides »

modificateurs et menant à l'élaboration de titanates, zirconates ou aluminates à base de  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{ZrO}_2$ - et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - respectivement. A contrario, peu d'études ont été consacrées à la modification chimique d'autres types d'alcoxydes<sup>249</sup> ou de systèmes multicomposants<sup>250,251</sup> comme le YAG. Les travaux référencés dans ce paragraphe illustrent la façon dont les agents modificateurs interagissent avec les alcoxydes afin de stabiliser le sol.

Lors de nos synthèses, nous avons travaillé avec une  $\beta$ -dicétone, l'acétylacétone, communément appelée "acacH" et bien connue pour être un agent chélatant efficace<sup>224,231</sup>. Elle a notamment été utilisée pour contrôler le processus d'hydrolyse lors de la synthèse des alcoxydes suivants :  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ <sup>244,252</sup>,  $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ <sup>245,253</sup>,  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ <sup>244</sup>,  $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$ <sup>241,246</sup> et  $\text{Ce}(\text{OPr})_4$ <sup>249</sup> par exemple. En réalité, cette molécule est un bon agent chélatant car elle peut se présenter sous deux formes :



Sa forme énolique est très réactive vis-à-vis des alcoxydes métalliques; sa liaison avec le métal M est plus forte que la liaison M-OR ce qui facilite la substitution nucléophile. On accède alors à une structure stabilisée par l'effet de conjugaison créé par le pseudo cycle aromatique qui se forme :



<sup>249</sup> F. Ribot, P. Toledano & C. Sanchez, *Chem. Mater.* **3**, pp.759-764 (1991) « Hydrolysis-condensation process of  $\beta$ -diketonates-modified cerium(IV) isopropoxide »

<sup>250</sup> J. Mendez-Vivar, R. Mendoza-Serna & L. Valdez-Castro, *J. Non-Cryst. Solids* **288**, pp.200-209 (2001) « Control of the polymerization process of multicomponent (Si, Ti, Zr) sols using chelating agents »

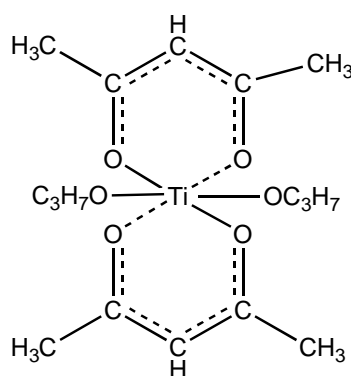
<sup>251</sup> Y. Ding, C. Jin & Z. Meng, *Thin Solid Films* **375**, pp.196-199 (2000) « The effects of mechanism of chemical additives on the pyrolysis evolution and microstructure of sol-gel derived  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  thin films »

<sup>252</sup> P. Papet, N. Le Bars, J.F. Baumard, A. Lecomte & A. Dager, *J. Mater. Sci.* **24**, pp.3854-3850 (1989) « Transparent monolithic zirconia gels : effects of acetylacetonate content on gelation »

<sup>253</sup> J.C. Debsikdar, *J. Non-Cryst. Solids* **86**, pp.231-240 (1986) « Transparent zirconia gel-monolith from zirconium alkoxide »



La formation de ce cycle agit comme une ceinture autour du métal et le protège d'autres attaques nucléophiles par effet stérique; par conséquent, sa présence entrave les réactions de condensation ce qui conduit à des particules généralement plus petites que celles obtenues sans acacH. De plus, le groupe acac étant plus difficilement hydrolysable que la plupart des groupements alcools grâce à une électronégativité plus importante<sup>223,231</sup>, il gêne également le processus d'hydrolyse. L'ajout de ce modificateur chimique abaisse donc la fonctionnalité du précurseur. Ainsi, selon le taux de complexation utilisé, la polymérisation qui s'opère en présence d'acacH sera anisotrope<sup>223</sup>. Par exemple, elle peut conduire à des polymères linéaires<sup>231,254</sup> comme dans le cas de l'alcoxyde de titane complexé par 2 molécules d'acétyl-acétone :



En résumé, grâce à l'utilisation de ce type de complexants, il est possible de contrôler chimiquement les propriétés rhéologiques des sols obtenus ainsi que les processus d'hydrolyse-condensation qu'ils subissent, ce qui permet d'optimiser la morphologie et la structure du matériau final. Il en résulte également une grande versatilité de mises en forme : gels monolithiques, poudres non agrégées et monodisperses, fibres ou encore films. C'est à l'élaboration des films minces que seront consacrés les prochains paragraphes.

### C.3.3 Elaboration des films minces

#### C.3.3.a) introduction

Les matériaux luminescents élaborés sous formes de couches minces tels que le YAG dopé par des ions de terres-rares ont suscité de plus en plus d'intérêt ces dernières années en raison de leurs avantages vis-à-vis des poudres correspondantes : ils possèdent généralement une conductivité thermique supérieure et présentent une grande homogénéité de composition et une épaisseur uniforme avec une surface lisse. Ces caractéristiques sont particulièrement appréciées dans le domaine de la

<sup>254</sup> W.C. LaCourse & S. Kim, *Science of Ceramic Processing*, Wiley & Sons, New York, 1986, pp.304-310 « Use of mixed titanium alkoxides for sol-gel processing »

visualisation puisqu'elles permettent l'utilisation de cellules (pixels) plus petites conduisant ainsi à une meilleure résolution<sup>198,255,256,257</sup>.

De nombreuses méthodes de dépôt ont donc été développées, que ce soit par voie chimique ou par voie physique<sup>2</sup>. Voici une liste non exhaustive des principales techniques employées :

- Les procédés de **dépôt physique en phase vapeur** qui regroupent le dépôt par évaporation assisté ou non d'un faisceau laser ou d'un canon à électrons (obtention de la vapeur métallique par effet thermique), la pulvérisation cathodique (obtention de la vapeur métallique par effet mécanique) et l'utilisation d'un arc cathodique sous basse pression (obtention de la vapeur métallique par les deux effets).
- Le **dépôt chimique en phase vapeur** (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition): des précurseurs gazeux sont mis en contact avec un substrat chaud à la surface duquel ils réagissent de façon à former une couche mince.
- Les **dépôts en phase liquide** qui sont de deux types :
  - le matériau à déposer est mis en contact à l'état liquide avec le substrat : techniques de trempage-retrait (ou "dip-coating") et techniques d'enduction, centrifuge (ou "spin coating") ou laminaire.
  - le matériau est pulvérisé sur le substrat à l'aide d'un nébuliseur à ultrasons qui possède la capacité de générer un brouillard de microgouttelettes de taille micronique : technique de spray ou pulvérisation.

Les techniques d'élaboration des couches minces abordées lors de ces travaux de recherche ont été les techniques de "dip-coating" et de pulvérisation, c'est pourquoi nous décrirons plus en détails ces deux techniques dans les paragraphes suivants.

#### C.3.3.b) par dip-coating

La technique de « dip-coating » ou trempage-retrait permet d'élaborer des couches minces homogènes de très faibles épaisseurs. Elle consiste à tremper à vitesse constante un substrat dans un sol

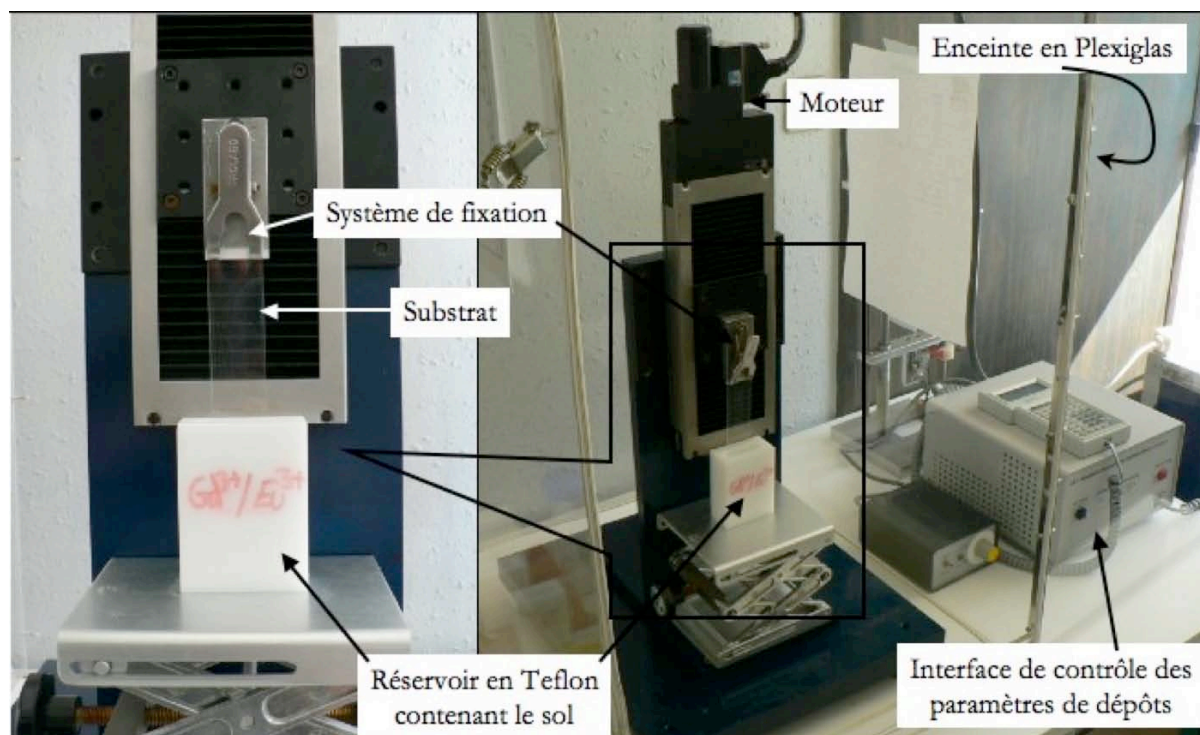
---

<sup>255</sup> J.Y. Choe, D. Ravichandran, S.M. Blomquist, D.C. Morton, K.W. Kirchner & coll., *Appl. Phys. Lett.* **78**, pp.3800-3802 (2001) « Alkoxy sol-gel derived  $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Tb_x$  thin films as efficient cathodoluminescent phosphors »

<sup>256</sup> J.R. Lo, T.Y. Tseng, J.H. Tyan & C.M. Huang, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Vacuum Microelectronics Conference*, St-Petersbourg, Russie, Déc. 1996, pp.197-201 (1996) « Luminescent properties of sol-gel prepared  $Y_3Al_5O_{12}:Tb$  thin films »

<sup>257</sup> E.M. Rabinovich, J. Shmulovich, V. J. Fratello and N. J. Kopyov, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **6**, pp.1505-1509 (1987) « Sol-gel deposition of terbium(3+)-doped yttrium orthosilicate ( $Y_2SiO_5$ ) cathodoluminescent layers »

stabilisé homogène et transparent, puis à le retirer également à vitesse constante. Les manipulations sont réalisées à l'aide d'un dispositif similaire à celui photographié à la figure 1-37.



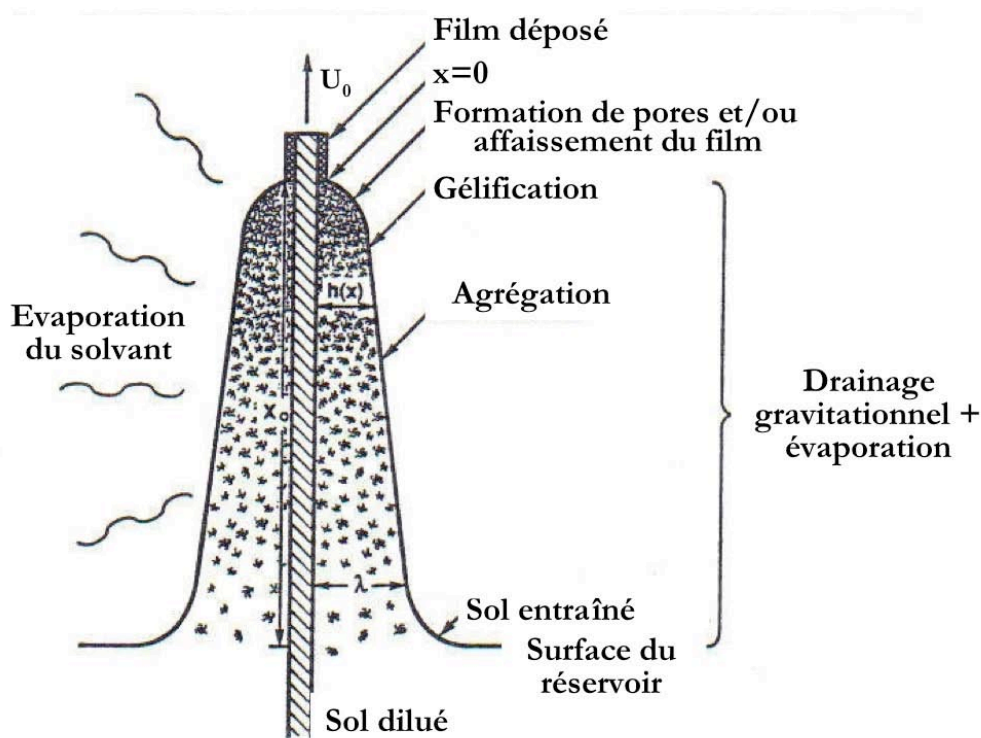
**Figure 1-37** : Dispositif expérimental utilisé pour la technique de dépôt par « dip-coating »

De nombreux paramètres conditionnent la qualité et l'épaisseur du dépôt réalisé. Tout d'abord, il est nécessaire de réaliser les dépôts sur un substrat de qualité, adapté aux manipulations envisagées. Ce substrat se présente généralement sous forme de plaques rectangulaires de format 75×25mm et d'épaisseur inférieure ou égale à 1 mm. Pour réaliser des couches de qualité optiquement guidantes, le substrat doit également posséder un indice de réfraction inférieur à celui du matériau que l'on souhaite déposer<sup>29</sup>. Son coefficient de dilatation doit être comparable à celui du matériau à déposer afin de limiter les effets de contraintes lors des traitements thermiques qui suivront les dépôts et ainsi éviter les craquelures voire la délamination si les films sont épais<sup>258</sup>.

Afin de garantir un dépôt sans impureté, sans poussière, d'épaisseur uniforme et dont l'adhérence sera la meilleure possible, il est indispensable de nettoyer le substrat avec grande précaution. On doit également s'assurer que la surface du substrat ne présente aucune rayure ni aspérité néfastes à l'utilisation des dépôts dans des applications optiques ou électroniques. Pour ce faire, chaque substrat est soumis à un protocole de nettoyage systématique à l'aide de produits de lavage adaptés. Il est ensuite

<sup>258</sup> S. Sakka, *Struct. Bond.* **85**, pp.1-49 (1996) « Sol-Gel Coating Films for Optical and Electronic Application »

rincé à l'eau distillée et à l'éthanol anhydre puis séché et débarrassé des poussières résiduelles grâce au passage d'un papier optique imbibé d'éthanol anhydre.



**Figure 1-38** : Processus de formation d'un film par trempage-retrait <sup>222</sup>

D'autre part, le sol à déposer est filtré afin d'éliminer toute impureté. Il est ensuite placé dans un récipient de forme adaptée afin d'éviter les effets de bord. Une fois le substrat nettoyé et mis en place sur le porte-échantillon, on l'immerge dans le sol préalablement filtré. Les mécanismes et forces mis en jeu lors du dépôt du sol sur le substrat sont multiples et complexes et ont fait l'objet de diverses études<sup>222,259,260</sup>. Ils sont schématisés sur la figure 1-38.

Le substrat en mouvement entraîne une partie du sol au sein duquel les molécules de précurseurs sont diluées. Ces molécules se concentrent alors à la surface de la lame par drainage gravitationnel mais aussi par évaporation du solvant au contact de l'air. Le processus de polymérisation s'amorce alors et l'on a élaboration d'un réseau tridimensionnel en surface : un dépôt a été réalisé. La dernière étape consiste à réaliser un traitement thermique de cette couche mince. Ce traitement est indispensable à l'obtention d'un film de bonne qualité : il conduit à la densification complète du matériau et permet

<sup>259</sup> L.E. Scriven, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **121**, pp.717-729 (1988) « Physics and applications of dip-coating and spin-coating »

<sup>260</sup> C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye & C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **147-148**, pp.424-436 (1992) « Review of sol-gel thin film formation »

d'établir les liaisons entre le dépôt et le substrat –M-O-M'– où M et M' sont les ions métalliques du film et du substrat respectivement<sup>258</sup>. On utilise en général des substrats de quartz ou de verre dont la surface est riche en groupements silanols Si-OH.

L'épaisseur du film déposé est régie par la compétition existant entre les forces gravitationnelles, la tension de surface et la viscosité du sol. Si la vitesse de retrait du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est généralement le cas), l'épaisseur  $h$  du dépôt peut être calculée à l'aide de l'équation de Landau-Levich<sup>258,260</sup> :

$$h=0,94 \times (\eta U_0)^{2/3} / [\gamma_{LV}^{1/6} \times (\rho g)^{1/2}]$$

avec  $U_0$  : vitesse de retrait ;  $\eta$  : viscosité du sol ;  $\gamma_{LV}$  : tension de surface ;  $\rho$  : densité du sol et  $g$  : gravité

Quelles que soient les valeurs de  $U_0$  ou  $\eta$ , on a :  $h \propto \eta^n \times U_0^m$

Dans tous les cas, l'épaisseur est proportionnelle à la vitesse de retrait du substrat ainsi qu'à la viscosité du sol. Pour réaliser des films épais, il est donc possible de jouer sur ces paramètres. Toutefois, une épaisseur trop importante conduit, au moment du recuit, à un film de mauvaise qualité et même, si l'épaisseur est très grande, à une délamination<sup>258</sup>. Il existe une épaisseur critique au-delà de laquelle les contraintes mécaniques engendrées par le recuit sont trop fortes et conduisent à une détérioration du film. La valeur de cette épaisseur dépend principalement de la nature des précurseurs utilisés. Il est possible d'augmenter cette valeur critique ou de diminuer le risque de craquelures sur le film grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, notamment des agents chélatants tels que l'acétylacétone<sup>258,260,261</sup>.

Outre le fait de jouer sur les paramètres  $\eta$  et  $U_0$ , une autre façon d'accroître l'épaisseur des films est de réaliser du « multi-couches » en exécutant de nombreux cycles trempage-retrait-traitement thermique. Le traitement thermique entre chaque couche est indispensable à l'obtention d'une couche homogène et dont l'adhérence est optimale.

Les films réalisés par cette technique sont généralement de haute qualité optique ce qui permet de les utiliser comme guides d'onde plans<sup>262,263</sup>, mais également comme films anti-reflets,

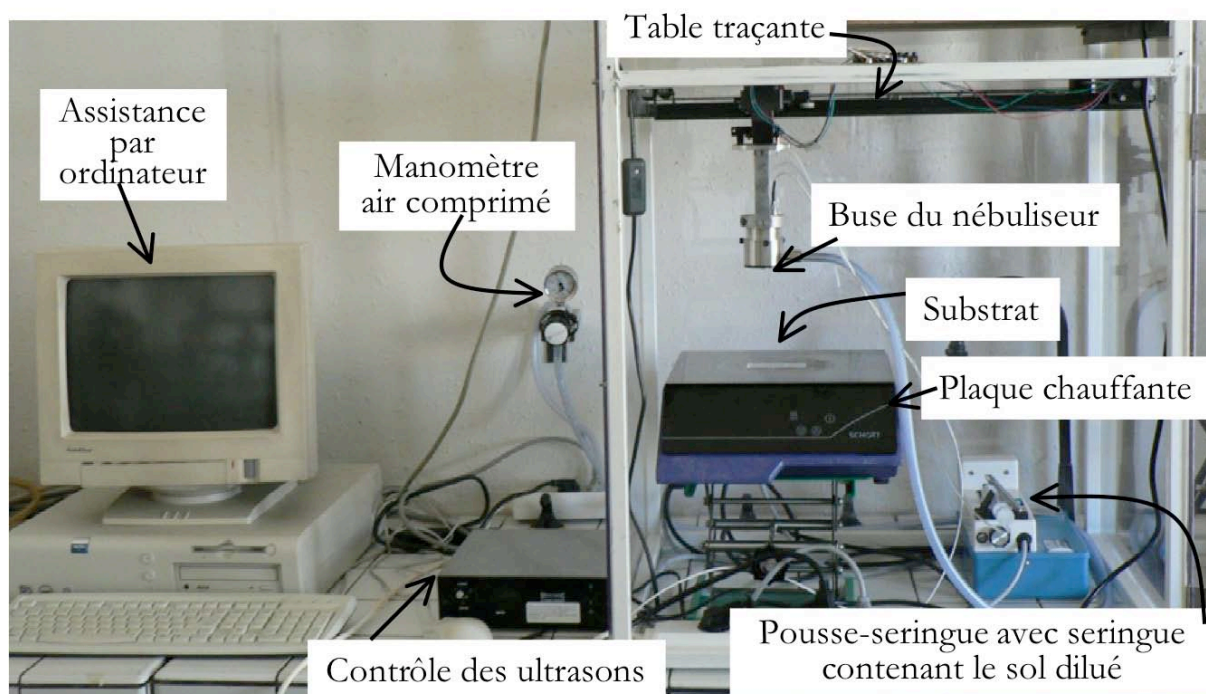
<sup>261</sup> D.R. Uhlmann & G.P. Rajendran, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> international conference on Ultrastructure processing of ceramics, glass and composites*, Février 1987, San Diego; edited by J. D. Mackenzie, New York, 1988, pp.241-253 « Coating : a land of opportunity for sol-gel chemistry »

<sup>262</sup> G. Brusatin, M. Guglielmi, P. Innocenzi, A. Martucci, G. Battaglin, S. Pelli & G. Righini, *J. Non-Cryst. Solids* **220**, pp.202-209 (1997) « Microstructural and optical properties of sol-gel silica-titania waveguides »

photochromiques, électrochromiques ou encore magnéto-optiques<sup>258,259,261,264</sup>. Le protocole utilisé trouve également ses applications dans le domaine de l'électronique (couches di-électriques ou ferro-électriques, films conducteurs électroniques ou ioniques ou encore films superconducteurs). Cette technique de dépôt est particulièrement adaptée aux substrats de grande surfaces et/ou de formes variées.

### C.3.3.c) par spray

Cette technique est semblable à la technique de pulvérisation pyrolytique présentée page 77 réalisée à partir de solutions aqueuses. Dans le cas du sol-gel, on peut pulvériser un sol, un gel dilué ou encore une suspension de poudre ultrafine en solution. Les dépôts réalisés lors de ce travail de thèse ont été effectués à l'aide du dispositif expérimental présenté à la figure 1-39.



**Figure 1-39** : Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par pulvérisation (spray)

Le sol est pulvérisé en fines gouttelettes sur un substrat placé sur une plaque chauffante afin d'éliminer le solvant en excès au fur et à mesure du dépôt. La solution est vaporisée à l'aide d'un nébuliseur ultrasonique commandé par un transducteur piézoélectrique dont la fréquence est réglable (on contrôle en fait la puissance électrique transmise au transducteur). L'arrivée du sol vers la buse du

<sup>263</sup>Y.-C. Wu, S. Parola, O. Marty, M. Villanueva-Ibanez & J. Mugnier, *Opt. Mater.* **27**, pp.1471-1479 (2005) « Structural characterizations and waveguiding properties of YAG thin films obtained by different sol-gel processes »

<sup>264</sup>D.R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J.M. Boulton & G. Teowee, *J. Non-Cryst. Solids* **218**, pp.113-122 (1997) « Sol-gel derived coatings on glass »

nébuliseur est effectuée sous pression (air comprimé) grâce à un pousse-seringue. Les mouvements de la buse permettant de procéder au dépôt sont contrôlés par ordinateur. Après réalisation du dépôt, une étape de densification par traitement thermique est également réalisée.

Un grand nombre de paramètres sont à optimiser dans ce procédé, et à adapter à chaque type de solution : la vitesse du pousse-seringues, le débit d'air comprimé, le diamètre de la buse, la fréquence de vibration du nébuliseur, la température de la plaque chauffante sur laquelle est posé le substrat ainsi que le trajet de la buse au-dessus du substrat.

Cette technique permet d'élaborer des films beaucoup plus épais (jusqu'à plusieurs microns) que le trempage-retrait tout en utilisant une quantité moins importante de sol car on travaille ici avec un sol plus dilué qu'en dip-coating. Toutefois, les films réalisés par cette technique sont opaques et présentent une adhérence moindre que ceux réalisés par trempage-retrait. Ils sont également plus rugueux et généralement moins homogènes.

Ce type de dépôt peut s'avérer très intéressant pour les applications en imagerie médicale ou pour des dalles scintillatrices.

### **C.3.4 Avantages du procédé sol-gel**

Au travers des paragraphes précédents, nous avons pu voir que le procédé sol-gel présente de nombreux avantages, parmi lesquels nous pouvons citer :

- Une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques de céramisation classiques ; cet abaissement de la température de cristallisation est lié à la présence d'oxygène au sein de la matrice.
- L'obtention d'un matériau final d'une grande pureté et au sein duquel les éléments constitutifs de la matrice sont répartis de façon homogène : ceci s'explique par l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution.
- Une répartition homogène des dopants introduits dans la matrice sans phénomène de ségrégation.
- Un contrôle des processus de germination-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.
- Une grande versatilité de mises en formes : fibres, monolithes et couches minces, ce dernier type de mise en forme étant particulièrement intéressant pour des applications dans les



domaines de l'éclairage ou de la visualisation, domaines auxquels sont destinés nos matériaux.

C'est pour l'ensemble de ces avantages que nous avons choisi d'utiliser le procédé sol-gel afin de synthétiser les matériaux étudiés lors de ces travaux de recherche. Avant d'aborder le chapitre II de ce mémoire, il convient de faire un point sur les principaux protocoles de synthèse de la matrice YAG par voie sol-gel présentés dans la littérature.

Le paragraphe suivant est donc destiné à décrire ces protocoles.

### **C.3.5 Elaboration de la matrice YAG par procédé sol-gel**

Les premières synthèses de la matrice YAG faisant appel aux processus de polymérisation sol-gel sont relativement récentes. Gowda<sup>265</sup> fut l'un des premiers à synthétiser la matrice YAG à partir d'un précurseur alcoxyde, en utilisant une méthode dite « hybride » organique/inorganique puisqu'il mélange un alcoxyde d'aluminium dissous dans l'alcool avec une solution aqueuse d'acétate d'yttrium à 80-85°C, en se basant sur les travaux de Yoldas<sup>236</sup>. La matrice YAG cristallise alors dès 810°C sans phase intermédiaire et reste stable au moins jusqu'à la température de 1600°C. En 1999, Mackenzie et Kemmitt<sup>123</sup> emploient la méthode de Gowda pour synthétiser la matrice YAG mais n'obtiennent la phase YAG pure qu'à partir de 1000°C avec présence de la phase intermédiaire métastable  $YAlO_3$  hexagonale après un traitement à 900°C.

Dans les années 90, plusieurs études sont consacrées à la synthèse du YAG à partir d'yttrium et/ou d'aluminium métalliques dissous dans un alcool en présence de  $HgCl_2$  utilisé comme catalyseur. Les intermédiaires réactionnels sont alors uniquement des alcoxydes. Ainsi, Yamaguchi et ses collaborateurs<sup>266,267</sup> ont élaboré la matrice YAG en dissolvant de l'aluminium métallique dans l'isopropanol et en le mélangeant à une solution éthanolique de chlorure d'yttrium anhydre. Les chlorures sont éliminés grâce à l'ajout d'isopropoxyde de sodium : on a formation du précipité  $NaCl$ , séparé du sol final par filtration. Le sol est hydrolysé par une solution aqueuse d'ammoniaque puis le produit d'hydrolyse est lavé plusieurs fois à l'eau pour éliminer les chlorures restants. La phase YAG est alors obtenue pure à partir de 1050°C. Un traitement thermique inférieur conduit à un mélange de

---

<sup>265</sup> G. Gowda, *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, pp.1029-1032 (1986) « Synthesis of yttrium aluminates by the sol-gel process »

<sup>266</sup> O. Yamaguchi, K. Takeoka & A. Hayashida, *J. Mater. Sci. Lett.* **10**, pp.101-103 (1990) « Formation of alkoxy-derived  $Y_3Al_5O_{12}$  »

<sup>267</sup> O. Yamaguchi, K. Takeoka, K. Hirota, H. Takano & A. Hayashida, *J. Mater. Sci.* **27**, pp.1261-1264 (1992) « Formation of alkoxy-derived yttrium aluminium oxides »



phases YAG et  $\text{YAlO}_3$  hexagonale. McKittrick *et al.*<sup>268</sup> ont utilisé un protocole similaire en partant uniquement de métaux mais n'ont pas réussi à obtenir la matrice YAG pure même après un traitement à 1200°C.

En 1998, Ruan<sup>269</sup> et ses collaborateurs synthétisent la matrice YAG dopée par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  à partir d'oxydes d'yttrium et d'euporium solubilisés dans l'acide chlorhydrique concentré. Les chlorures ainsi formés sont transformés en alcoxydes par le biais du 2 méthoxy-éthanol et l'isopropoxyde de sodium est utilisé afin de former NaCl. Contrairement à Yamaguchi, le précipité de NaCl est séparé de l'alcoxyde d'yttrium par centrifugation avant l'ajout du précurseur d'aluminium (isopropoxyde d'aluminium). Suite à l'hydrolyse réalisée par un mélange d'acide acétique et d'eau diluée dans l'éthanol, le milieu réactionnel est porté à 80°C sous flux d'azote. La matrice YAG cristallise dès 850°C sans phase intermédiaire. Veith et ses collaborateurs<sup>233</sup> ont élaboré la matrice YAG non dopée et dopée  $\text{Ce}^{3+}$  à partir de butoxydes dissous dans l'isopropanol. Une préhydrolyse de l'alcoxyde d'aluminium est alors nécessaire afin d'obtenir la phase YAG pure sans phase intermédiaire  $\text{YAlO}_3$ . Cette méthode a permis l'élaboration de la matrice YAG non dopée dès 700°C et dopée  $\text{Ce}^{3+}$  dès 800°C.

Enfin, le procédé sol-gel a permis la réalisation de films luminescents de YAG dopée  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$ . Par exemple, Ravichandran et ses collaborateurs<sup>169,255,270</sup> ont élaboré à la fois des poudres et des films minces par spin-coating en partant d'alcoxydes métalliques et d'acétylacétonates de terres rares (mise en jeu de l'effet chélatant du radical acac) solubilisés dans le 2-méthoxyéthanol. Les films ainsi élaborés cristallisent dès 650°C. Lo *et al.*<sup>256</sup>, quant à eux, sont partis de nitrates d'yttrium et de terbium mélangés à un alcoxyde d'aluminium et ont ajouté l'éthylacétoacétate comme modificateur chimique. Un traitement thermique de 30 minutes à 800°C effectué dans un four à recuit rapide suffit alors à obtenir la matrice YAG cristallisée sous forme de film réalisé par spin-coating. En 2005, c'est par la technique de dip-coating que Wu *et al.*<sup>263</sup> réalisent des films de YAG non dopée utilisables comme guides d'ondes plans à partir d'un mélange d'acétates et/ou d'alcoxydes comme précurseurs et en employant l'acétylacétone ou le diéthylènetriamine comme agent chélatant.

---

<sup>268</sup> J. McKittrick, K. Kinsman & S. Connell, *Ceram. Trans.* **26**, pp.17-23 (1992) « Alkoxide synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  powders »

<sup>269</sup> S.K. Ruan, J.G. Zhou, A.M. Zhong, J.F. Duan, X.B. Yang & M.Z. Su, *J. Alloys Compd.* **275-277**, pp.72-75 (1998) « Synthesis of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior »

<sup>270</sup> J.Y. Choe, D. Ravichandran, S.M. Blomquist, K.W. Kirchner, E.W. Forsythe & D.C. Morton, *J. Lumin.* **93**, pp.119-128 (2001) « Cathodoluminescence study of novel sol-gel derived  $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}_x$  phosphors »

Le protocole de synthèse utilisé lors de ce travail de thèse s'appuie également sur les processus d'hydrolyse-condensation impliqués dans le procédé sol-gel. Ce protocole<sup>271</sup>, développé sur la matrice YAG non dopée, a ensuite été étendu à la matrice dopée par les ions  $\text{Eu}^{3+}$ , puis  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ , avant d'être adapté à d'autres matrices, comme nous le verrons plus en détails dans le chapitre suivant.

## C.4 Autres matrices

Outre la matrice YAG, nous nous sommes également intéressés au développement de matrices plus denses telles que  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG),  $\text{YAlO}_3$  (YAP) et  $\text{LuAlO}_3$  (LuAP). Ces matrices sont particulièrement intéressantes pour toutes les applications en scintillation<sup>175,176</sup>, pour lesquelles elles représentent des matériaux potentiellement plus efficaces que le YAG. De plus, les déclin de luminescence d'ions tels que le cérium(III) ou le terbium(III) au sein de ce type de matrices sont beaucoup plus faibles que dans la matrice YAG (17 ns pour le  $\text{YAP}:\text{Ce}^{3+}$ <sup>177</sup> contre 68 ns pour le  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ) ; cette caractéristique représente un atout supplémentaire pour une utilisation en tant que matériaux scintillateurs dans l'imagerie médicale.

D'autre part, la matrice YAP est caractérisée par une plus grande résistance mécanique que le YAG, ce qui lui permet d'être également utilisée comme revêtement mécanique en tribologie. Elle présente également de larges bandes d'absorption dans le domaine du VUV. Ces caractéristiques, associées à un déclin de fluorescence approprié pour des terres rares telles que le  $\text{Tb}^{3+}$ , en font un bon candidat comme luminophore applicable dans une nouvelle génération de lampes sans mercure ou d'écrans plasma<sup>272</sup>.

Du fait de leur bonne résistance thermique et mécanique, de leur importante stabilité chimique et de leur conductivité thermique élevée, la famille des grenats, en général, a suscité beaucoup d'intérêt comme matériau hôte dans les lasers infra-rouges<sup>273</sup> ou encore dans des applications magnéto-optiques<sup>274</sup>. En particulier, nous nous sommes intéressés aux grenats faisant intervenir les éléments Gd et Ga dont on sait qu'ils modifient les propriétés optiques des terres-rares incorporées dans la matrice

---

<sup>271</sup> D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron & R. Mahiou, *Opt. Mater.* **26**, pp.101-105 (2004) « Structural and optical characterizations of  $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$  elaborated by the sol-gel process »

<sup>272</sup> K.S. Sohn, Y.G. Choi, Y.Y. Choi & H.D. Park, *J. Electrochem. Soc.* **147**, pp.3552-3558 (2000) « Energy transfer between  $\text{Tb}^{3+}$  ions in  $\text{YAlO}_3$  host »

<sup>273</sup> K. Papagelis & S. Ves, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, pp.599-605 (2003) « Infrared spectroscopy and lattice dynamical calculations of  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  single crystals »

<sup>274</sup> M. Pang & J. Lin, *J. Cryst. Growth* **284**, pp.262-269 (2005) « Growth and optical properties of nanocrystalline  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) powders and thin films via Pechini sol-gel process »

YAG<sup>35,64,89</sup>. Par exemple, l'incorporation de Gd dans la matrice YAG :Ce décale la bande d'émission du cérium vers les grandes longueurs d'onde.

## D Conclusion

Au cours de cette première partie, nous nous sommes attachés dans un premier temps à décrire le contexte dans lequel s'inscrit cette étude et quels en sont les enjeux d'un point de vue écologique et économique sur une échelle mondiale. A travers la présentation des solutions envisagées pour remplacer les lampes à mercure, nous avons pu montrer quelles étaient les caractéristiques que devaient posséder les luminophores pour être applicables dans une nouvelle génération de lampes propres, basées sur des dispositifs utilisant des sources d'excitation de deux types (plasma Xe-Ne ou DELs), ou dans des dispositifs de visualisation.

Nous pouvons retenir que ces luminophores doivent présenter une bonne résistance mécanique et thermique sous irradiations à des énergies relativement fortes, qu'ils doivent être excitables par les sources d'excitation envisagées (plasma, DEL, rayons X...) et qu'il est nécessaire qu'ils conduisent à des rendements lumineux élevés tout en ayant des temps de déclin courts, voire très courts. De plus, les applications visées requièrent parfois des mises en forme particulières pour les matériaux luminescents, films minces par exemple.

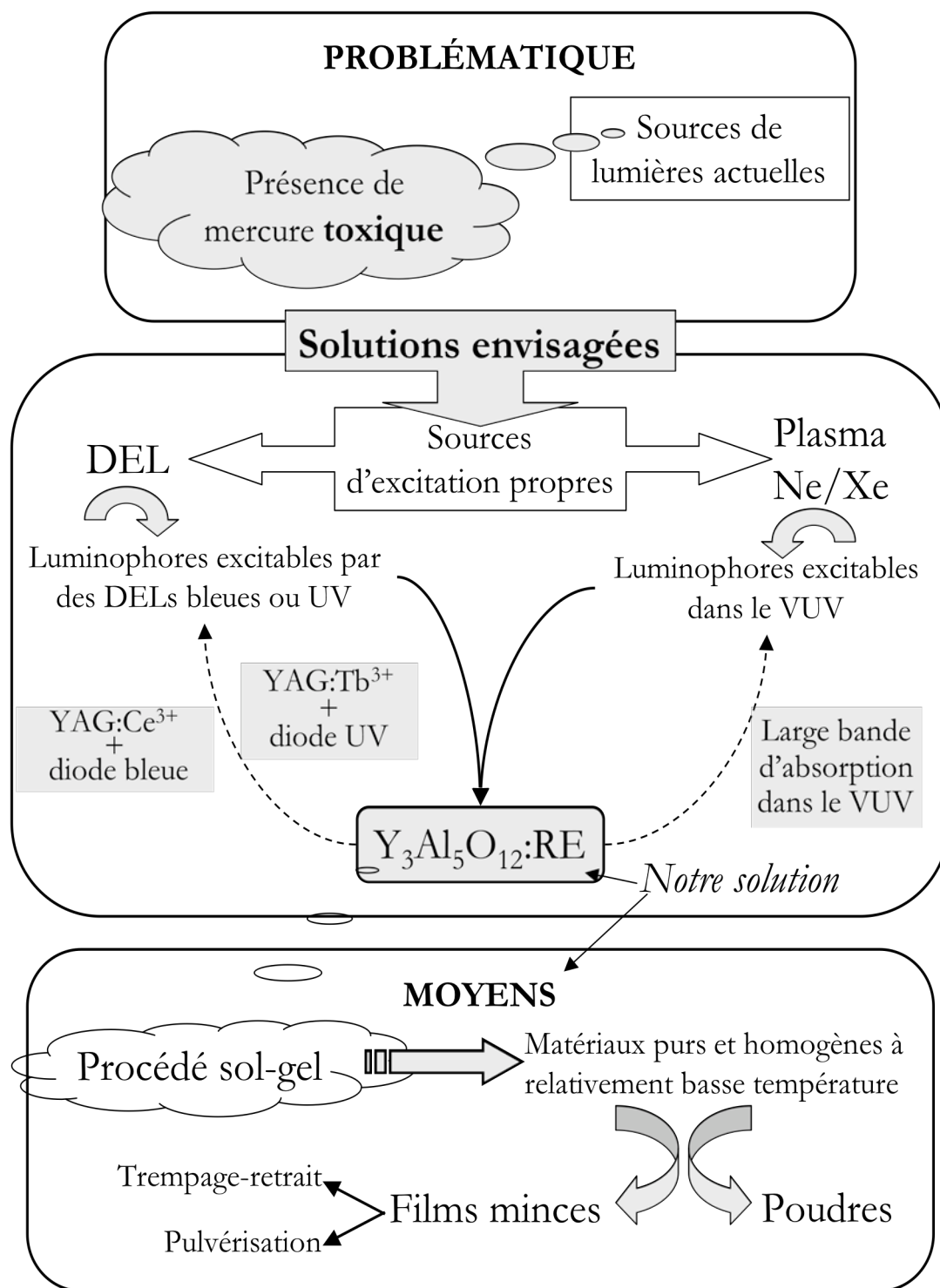
La matrice  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), dont les propriétés physico-chimiques sont bien connues et ont été exposées dans la seconde partie de ce chapitre, semble répondre à la majeure partie des critères imposés par les technologies citées. Dans le cadre de ces travaux de recherche, notre attention s'est focalisée en particulier sur la matrice YAG dopée par les ions  $Tb^{3+}$  et  $Ce^{3+}$ . Nous nous sommes donc intéressés aux protocoles permettant l'élaboration de ces matrices sous forme de poudres mais aussi de couches minces. En effet, ce sont les paramètres de synthèse qui conditionnent un grand nombre de propriétés morphologiques et optiques de ces composés, et, par conséquent, influencent leur rendement d'émission de fluorescence.

Après avoir décrit les principales méthodes de synthèse utilisées dans la littérature pour obtenir la matrice YAG, une attention particulière a été portée à une méthode de synthèse permettant de répondre aux exigences de versatilité de mise en forme des matériaux imposées par les applications visées : le procédé sol-gel. Les étapes les plus importantes de cette technique de synthèse ont été présentées : mise en solution des précurseurs métalliques pour élaborer le sol, mécanismes des réactions mises en jeu et mise en forme des matériaux. Ce procédé offre non seulement la possibilité de préparer des poudres homogènes mais également d'élaborer des matériaux sous forme de couches minces. En particulier, nous nous sommes attachés à décrire deux techniques de dépôt : le trempage-retrait (« dip-

coating ») qui conduit à des dépôts de qualité optique et la pulvérisation (spray) qui fournit des films plus épais mais opaques.

Nous avons mis à profit ce procédé de synthèse pour élaborer des poudres nanométriques ainsi que des couches minces de grenats d'aluminium et d'yttrium non dopés ou dopés par des ions terbium et/ou cérium entre autres. Nous avons également réalisé d'autres grenats tels que  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ou  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

**EN RESUME :**







# Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation

## Sommaire

A Synthèse par voie sol-gel de $A_3B_5O_{12} : RE^{3+}$ (A= Y, Gd ou Lu ; B= Al ou Ga ; RE= Tb ou Ce) sous forme de poudres et de couches minces.....	110
A.1 Protocole de synthèse mise en forme des matériaux .....	110
A.1.1 Elaboration des matrices sous formes de poudres.....	111
A.1.2 Elaboration des matrices sous formes de films minces.....	114
A.2 Synthèse de sols, xérogels et poudres avec différents taux d'acétylacétone .....	118
A.3 Synthèse de $Y_3Al_5O_{12}$ par voie solide .....	119
B Caractérisation des matériaux élaborés par le procédé sol-gel.....	121
B.1 La matrice $Y_3Al_5O_{12}$ sous forme de poudre .....	121
B.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	122
B.1.2 Etude du processus de cristallisation des échantillons stabilisés ( $R_c=1$ ) et non stabilisés ( $R_c=0$ ).....	132
B.1.3 Spectroscopie infrarouge (IR) et en réflexion totale atténuée (ATR).....	138
B.1.4 Spectroscopie de diffusion Raman.....	146
B.1.5 Résonance magnétique nucléaire de l'aluminium (RMN $^{27}Al$ ).....	154
B.1.6 Etude morphologique.....	157
B.1.7 Diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA ou SAXS).....	164
B.1.8 Spectroscopie d'absorption X.....	171
B.2 La matrice $Y_3Al_5O_{12}$ sous forme de films minces.....	186
B.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	187
B.2.2 Spectroscopie des lignes noires .....	189
B.2.3 Etude morphologique .....	190
B.2.4 Spectroscopie ATR.....	194
B.2.5 Spectroscopie de diffusion Raman.....	195
B.2.6 Spectroscopie d'absorption X.....	199
B.3 Autres matrices .....	201
C Conclusion.....	203



## Table des figures

Figure 2-1 : Schéma du protocole de synthèse utilisé pour élaborer la matrice YAG .....	111
Figure 2-2 : Photographie du dispositif expérimental de synthèse.....	113
Figure 2-3 : Diffractogrammes X des poudres élaborées par voie solide.....	121
Figure 2-4 : Diffractogrammes X de poudres de YAG non dopées calcinées à différentes températures .....	123
Figure 2-5 : Evolution de la taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer en fonction de la température de calcination .....	124
Figure 2-6 : Diffractogrammes X des poudres dopées Tb <sup>3+</sup> et calcinées 4h à 1100°C .....	125
Figure 2-7 : Diffractogrammes X des poudres dopées Ce <sup>3+</sup> et calcinées 4h à 1100°C.....	126
Figure 2-8 : Diffractogramme X d'une poudre de YAG :Tb(20%),Ce(1%) calcinée 4h à 1100°C .....	127
Figure 2-9 : Diffractogrammes X de poudres de YAG :Tb(20%) présentant des taux de complexation différents et calcinées pendant 4 heures à 1100°C.....	127
Figure 2-10 : Evolution de la turbidité après hydrolyse de sols de YAG :Tb(20%) modifiés par l'acétylacétone .....	128
Figure 2-11 : Évolution de l'absorbance à 800 nm de sols de YAG:Tb(20%) pendant l'hydrolyse à 60°C.....	129
Figure 2-12 : Diffractogrammes X de poudres de YAG non dopées stabilisées (R <sub>C</sub> =1) et calcinées à différentes températures .....	130
Figure 2-13 : Influence de l'acétylacétone sur l'évolution de la taille des cristallites calculée par la loi de Scherrer en fonction de la température de calcination (poudres de YAG non dopées).....	131
Figure 2-14 : Diffractogrammes X de poudres de YAG non dopées (R <sub>C</sub> =0) enregistrés <i>in situ</i> .....	133
Figure 2-15 : Analyses thermogravimétrique (TG) et thermodifférentielle (ATD) enregistrées sur un xérogel de YAG non dopé non stabilisé élaboré par voie sol-gel .....	134
Figure 2-16 : Cinétiques d'élimination des résidus organiques lors de l'ATG.....	135
Figure 2-17 : Diffractogrammes X de poudres YAG non dopées modifiées (R <sub>C</sub> =1) enregistrés <i>in situ</i> .....	136
Figure 2-18 : Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) enregistrées sur un xérogel de YAG non dopé stabilisé (R <sub>C</sub> =1) élaboré par voie sol-gel.....	136
Figure 2-20 : Spectres IR d'un xérogel non calciné (a) et d'une poudre calcinée 4h à 1100°C (b) (échantillons YAG non dopés) .....	138
Figure 2-21 : Spectres ATR de poudres YAG non dopées calcinées à différentes températures .....	140
Figure 2-22 : Spectres ATR de poudres YAG non dopées calcinées à différentes températures .....	140
Figure 2-24 : Spectres IR de (a) l'isopropanol, (b) l'isopropanol mélangé à l'acacH et (c) un sol d'alcoxydes d'yttrium et d'aluminium (non dopé) mélangé à l'acacH (R <sub>C</sub> =1).....	141
Figure 2-25 : Spectres IR d'un xérogel non calciné (a) et d'une poudre calcinée 4h à 1100°C (b) (échantillons YAG non dopés modifiés par l'acétylacétone (R <sub>C</sub> =1)).....	143
Figure 2-26 : Spectres ATR des poudres de YAG non dopées stabilisées (R <sub>C</sub> =1) calcinées à différentes températures ; les spectres obtenus pour les poudres non stabilisées (R <sub>C</sub> =0) sont rappelés en encart .....	144
Figure 2-27 : Spectres ATR de poudres YAG non dopées stabilisées (R <sub>C</sub> =1) calcinées à différentes températures .....	144
Figure 2-28 : Spectres Raman de poudres de YAG non dopées (R <sub>C</sub> =0) calcinées à différentes températures pendant 4 heures .....	147

Figure 2-29 : Spectres Raman de poudres de YAG non dopées ( $R_C=1$ ) calcinées à différentes températures pendant 4 heures .....	149
Figure 2-30 : Photographie des poudres de YAG non dopées calcinées à 700°C pendant 4 heures .....	149
Figure 2-31 : Evolution des spectres RPE de poudres de YAG non dopées (a) non stabilisées et (b) stabilisées par l'acacH en fonction de la température de recuit ; comparaison des spectres RPE des poudres calcinées à (c) 700°C et (d) 800°C pendant 4 heures.....	150
Figure 2-32 : Spectre RPE de la poudre stabilisée ( $R_C=1$ ) calcinée à 700°C et déconvolution correspondante.....	151
Figure 2-33 : Poudres YAG :Tb(20%) calcinées 4h à 700°C sous excitation à 254 nm .....	153
Figure 2-34 : Spectres RMN $^{27}\text{Al}$ de poudres de YAG non dopées calcinées à différentes températures .....	155
Figure 2-35 : Spectres RMN $^{27}\text{Al}$ de poudres de YAG non dopées modifiées ( $R_C=1$ ) ou non modifiées ( $R_C=0$ ) par l'acétylacétone et calcinées à différentes températures .....	157
Figure 2-36 : Clichés de MET réalisés à partir d'échantillons sols YAG :Tb(5%) (a) non stabilisé et (b) stabilisé avec actylacétone avec un grossissement x 23000 .....	158
Figure 2-37 : Clichés MEB de xérogels YAG :Tb(20%) enregistrés avec un agrandissement de 250000 X .....	161
Figure 2-38 : Clichés MEB de poudres YAG :Tb(20%) calcinées 4h à 800°C .....	162
Figure 2-39 : Clichés MEB de poudres YAG :Tb(20%) calcinées 4h à 1100°C .....	162
Figure 2-40 : Clichés MEB de poudres de YAG non dopées calcinées 4h à 1400°C .....	163
Figure 2-41 : Photographie de poudres YAG non dopées et YAG :Tb(20%) sans acacH ou modifiées par l'acacH ( $R_C=1$ ) calcinées 4 heures à 1100°C.....	163
Figure 2-42 : Profils de diffusion SAXS enregistrés sur les sols YAG :Tb(20%) .....	167
Figure 2-43 : Profils de diffusion de poudres YAG :Tb(20%) non modifiées ( $R_C=0$ ) : (a)xérogel et poudres calcinées à (b)200°C, (c)400°C, (d)600°C, (e)800°C et (f)1100°C pendant 4 heures .....	167
Figure 2-45 : Profils de diffusion de poudres YAG :Tb(20%) modifiées par l'acac ( $R_C=1$ ) : (a)xérogel et poudres calcinées à (b)200°C, (c)400°C, (d)600°C, (e)800°C et (f)1100°C pendant 4 heures .....	169
Figure 2-46 : Spectres XANES d'échantillons YAG :Tb(20%) non stabilisés ( $R_C=0$ ) et de la référence $\text{Tb}_4\text{O}_7$ enregistrés au seuil $L_{III}$ du terbium (normalisation à 7609 eV) .....	173
Figure 2-47 : Spectres XANES enregistrés au seuil $L_{III}$ du terbium pour les sols YAG :Tb(20%) modifié par l'acacH ( $R_C=1$ ) et non modifié ( $R_C=0$ ) comparés à celui de $\text{Tb}_4\text{O}_7$ (normalisation à 7609 eV) .....	174
Figure 2-48 : Spectres XANES enregistrés au seuil $L_{III}$ du cérium pour des poudres non stabilisées ( $R_C=0$ ) calcinées à 1100°C pendant 4 heures (normalisation à 5802 eV) .....	175
Figure 2-49 : <b>Spectres XANES enregistrés au seuil <math>L_{III}</math> du cérium sur une poudre YAG :Ce(1%)</b> .....	176
Figure 2-50 : (a) oscillations EXAFS (mesures à 77K) et (b) modules des transformées de Fourier correspondants enregistrés au seuil K de l'yttrium pour le xérogel et les poudres calcinées (échantillons non modifiés $R_C=0$ ).....	177
Figure 2-51 : (a) oscillations EXAFS (mesures à 77K) et (b) modules des transformées de Fourier correspondants enregistrés au seuil K de l'yttrium pour le xérogel et les poudres calcinées (échantillons modifiés $R_C=1$ ) .....	178
Figure 2-52 : Affinements des oscillations EXAFS des xérogels ((a) $R_C=0$ et (b) $R_C=1$ ) sur la première sphère (données/fit) .....	179
Figure 2-53 : Affinements des oscillations EXAFS des poudres calcinées à 1100°C pendant 4 heures ((a) $R_C=0$ et (b) $R_C=1$ ) sur les cinq premières sphères (données/fit) .....	179
Figure 2-54 : Modules des transformées de Fourier extraites des oscillations EXAFS enregistrées au seuil K de l'yttrium pour les deux types de sols ( $R_C=0$ et $R_C=1$ ) ; comparaison avec le module déterminé pour le xérogel stabilisé ( $R_C=1$ ) .....	181

Figure 2-55 : Affinement du signal EXAFS du sol stabilisé enregistré au seuil K de l'yttrium (simulation à 6 couches en diffusion simple) .....	182
Figure 2-56 : (a) oscillations EXAFS (mesures à 77K) et (b) modules des transformées de Fourier correspondants enregistrés au seuil $L_{III}$ du terbium pour le xérogel et les poudres calcinées (échantillons non modifiés $R_C=0$ ) .....	183
Figure 2-57 : (a) oscillations EXAFS (mesures à 77K) et (b) modules des transformées de Fourier correspondants enregistrés au seuil $L_{III}$ du terbium pour le xérogel et les poudres calcinées (échantillons modifiés $R_C=1$ ) .....	183
Figure 2-58 : Affinements du signal EXAFS enregistré au seuil $L_{III}$ du terbium pour la poudre stabilisée calcinée à 1100°C (simulation à 6 couches en diffusion simple) .....	185
Figure 2-59 : Modules des transformées de Fourier extraites des oscillations EXAFS enregistrées au seuil $L_{III}$ du terbium sur les poudres YAG :Tb(20%) et YAG :Tb(20%),Ce(1%) calcinées 4h à 1100°C.....	185
Figure 2-60 : Diffractogrammes X en température d'une couche YAG :Tb(20%) élaborée par la technique de dip-coating (couche S055-C2 du tableau 2-2) .....	187
Figure 2-61 : Diffractogrammes X en température d'une couche YAG :Tb(20%) élaborée par la technique de pulvérisation (couche S055-C3 du tableau 2-3) .....	188
Figure 2-62 : Images AFM de films YAG :Tb(20%) élaborés par (a)dip-coating (calciné à 400°C) et (b)spray (calciné à 900°C).....	191
Figure 2-63 : Clichés MEB d'un film YAG :Tb(20%) élaboré par trempage-retrait après calcination (a) à 400°C (film amorphe) ou (b) à 1000°C (film cristallisé) enregistrés avec un agrandissement de 5000x.....	191
Figure 2-64 : Image MEB du film YAG :Tb(20%) élaboré par dip-coating et calciné à 1000°C .....	192
Figure 2-65 : Clichés MEB d'un film YAG :Tb(20%) élaboré par pulvérisation après calcination (a) à 200°C (film amorphe) ou (b) à 1000°C (film cristallisé) enregistrés avec un agrandissement de 5000x .....	192
Figure 2-66 : Clichés MEB d'un film YAG :Tb(20%) élaboré par pulvérisation après calcination à 1000°C (film cristallisé) enregistrés à forts grossissements.....	193
Figure 2-67 : Spectres ATR (a) d'un film YAG :Tb(20%) amorphe calciné à 400°C élaboré par trempage-retrait, (b) du même film après cristallisation (1000°C) et (c) du substrat quartz.....	194
Figure 2-68 : Spectres ATR (a) d'un film YAG :Tb(20%) amorphe calciné à 200°C élaboré par spray et (b) du même film après cristallisation (calcination finale à 1000°C).....	195
Figure 2-69 : Spectres Raman enregistrés à température ambiante pour des poudres de (a)YAG non dopée, (b)YAG :Tb(20%) et (c)TAG stabilisées et cristallisées .....	196
Figure 2-70 : Spectres Raman enregistrés à température ambiante à partir d'un film (a) amorphe YAG :Tb(20%) réalisé par dip-coating (ligne pleine), (b) du même film cristallisé (ligne pleine). Les spectres Raman enregistrés pour les poudres sont représentés en pointillés pour une poudre YAG non dopée (a) et une poudre YAG :Tb(20%) (b) toutes deux stabilisées par l'acacH ( $R_C=1$ ) et calcinées à 1100°C. Elles ont été ajoutées pour faciliter la comparaison film/poudre .....	197
Figure 2-71 : Spectres Raman enregistrés à température ambiante pour un film YAG :Tb(20%) élaboré par spray à partir d'un sol stabilisé et calciné à 1000°C et une poudre YAG :Tb(20%) stabilisée calcinée à 1100°C .....	198
Figure 2-72 : Oscillations EXAFS enregistrées au seuil K de l'yttrium pour un dépôt YAG :Tb(20%) élaboré par spray et calciné à 900°C ; comparaison avec la poudre calcinée à 1100°C .....	199
Figure 2-73 : (a) Module des TF et (b) affinements correspondant aux oscillations EXAFS présentées à la figure 2-72 pour le dépôt YAG :Tb(20%) élaboré par spray .....	200
Figure 2-74 : Diffractogrammes X des poudres LuAG non dopées ou dopées par l'ion $Ce^{3+}$ .....	201
Figure 2-75 : Diffractogrammes X des poudres YGG :Tb(20%) calcinées 4 heures à 1100°C .....	202



## Table des tableaux

Tableau 2-1 : Liste des échantillons élaborés sous forme de poudres par le procédé sol-gel .....	114
Tableau 2-2 : Paramètres d'élaboration des dépôts par dip-coating principalement étudiés dans ce manuscrit .....	115
Tableau 2-3 : Paramètres d'élaboration des dépôts spray principalement étudiés dans ce manuscrit .....	117
Tableau 2-4 : Liste des échantillons élaborés dans le cadre de l'étude de l'influence de l'acacH .....	119
Tableau 2-6 : Conditions de préparation des poudres par voie solide .....	120
Tableau 2-7 : Positions et attributions des bandes d'absorption observées sur les spectres IR du sol modifié par l'acétylacétone ( $R_C=1$ ) .....	142
Tableau 2-8 : Positions et attributions des bandes d'absorption observées sur le spectre IR relatif à un xérogel modifié par l'acétylacétone ( $R_C=1$ ) .....	143
Tableau 2-10 : Caractéristiques des spectres RPE des poudres YAG non dopées non stabilisées ( $R_C=0$ ) et stabilisées avec l'acétylacétone ( $R_C=1$ ) calcinées à différentes températures .....	151
Tableau 2-12 : Paramètres SAXS des poudres YAG non stabilisées .....	168
Tableau 2-14 : Paramètres SAXS des poudres YAG stabilisées .....	170
Tableau 2-15 : Paramètres structuraux déterminés à partir des affinements des signaux EXAFS enregistrés au seuil K de l'yttrium sur les xérogels et les poudres calcinées à 700°C et 1100°C pendant 4h ; les données entre parenthèses sont celles déterminées par Rodic <i>et al.</i> .....	180
Tableau 2-16 : Paramètres structuraux déterminés à partir des affinements des signaux EXAFS enregistrés au seuil K de l'yttrium sur les sols YAG :Tb(20%) ; les données entre parenthèses sont celles déterminées par Rodic <i>et al.</i> .....	181
Tableau 2-17 : Paramètres structuraux déterminés à partir des affinements des signaux EXAFS enregistrés au seuil $L_{III}$ du terbium sur la poudre YAG :Tb(20%) stabilisée calcinée à 1100°C ; les données entre parenthèses sont celles déterminées par Rodic <i>et al.</i> pour le YAG et celles extraites du travail de Hammann pour le TAG .....	184
Tableau 2-18 : Résultats obtenus par spectroscopie des lignes noires réalisée sur un film de YAG :Tb(20%) élaboré par dip-coating et constitué de 30 dépôts (calcination à 400°C) .....	190
Tableau 2-19 : Paramètres structuraux déterminés à partir des affinements des signaux EXAFS enregistrés au seuil K de l'yttrium sur le film élaboré par spray YAG :Tb(20%) calciné à 900°C ; les données entre parenthèses sont celles déterminées par Rodic <i>et al.</i> .....	200



Parmi les méthodes de synthèse conduisant aux matrices grenats (voir Chapitre 1 :C.2), nous avons choisi le procédé sol-gel afin de répondre au mieux à notre problématique. En effet, comme nous le verrons au cours de ce second chapitre, ce procédé permet d'élaborer ces matrices à température modérée aussi bien sous forme de poudres que de films minces.

Après avoir brièvement présenté le protocole de synthèse adopté ainsi que les techniques de dépôts utilisées pour les films, la majeure partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation structurale et morphologique de la matrice  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG), dopée ou non par les ions  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{3+}$ .

Les études présentées concerneront les différents intermédiaires réactionnels rencontrés au cours de la synthèse, du sol aux échantillons cristallisés (poudres ou films). En particulier, l'influence de l'acétylacétone, utilisée comme agent chélatant, sur l'organisation structurale et morphologique du YAG sera analysée grâce à des techniques aussi diverses que la diffraction des rayons X, les spectroscopies Raman ou IR, l'absorption des rayons X ou encore les différentes techniques de microscopies (MEB et MET).

### **A Synthèse par voie sol-gel de $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}:\text{RE}^{3+}$ (A= Y, Gd ou Lu ; B= Al ou Ga ; RE= Tb ou Ce) sous forme de poudres et de couches minces**

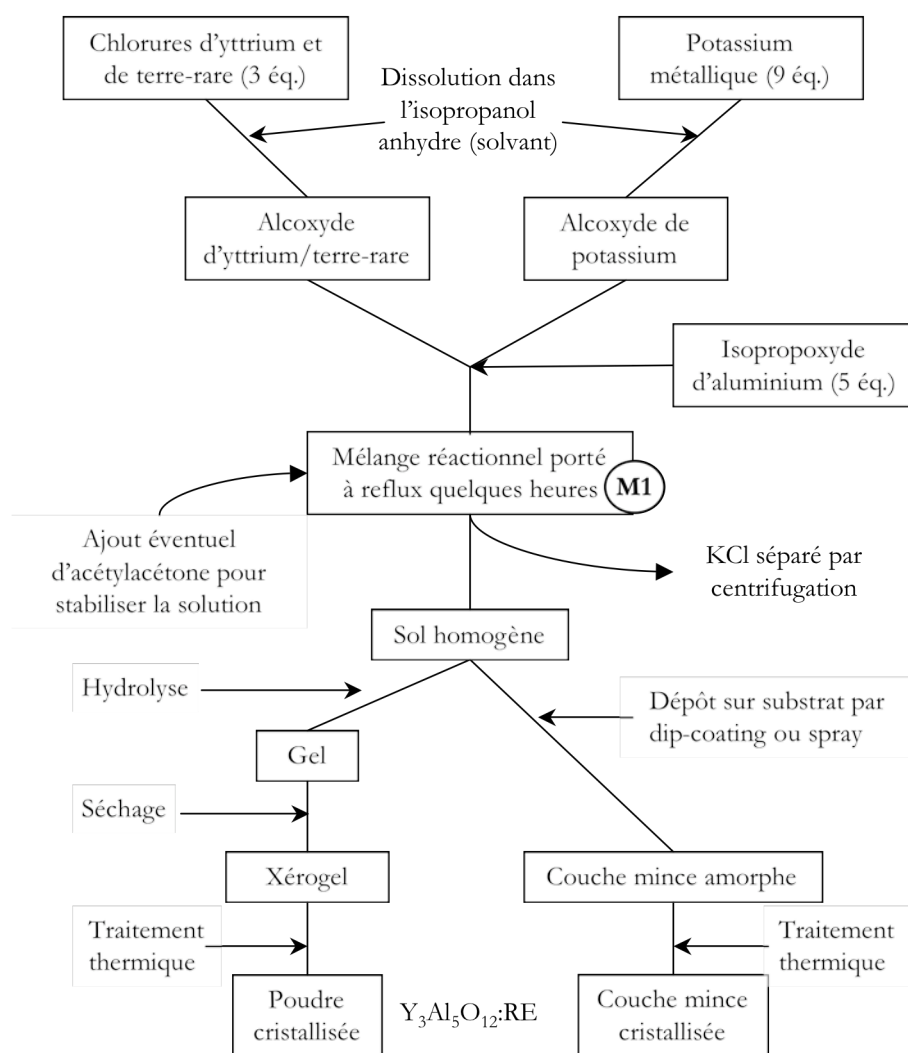
#### **A.1 Protocole de synthèse mise en forme des matériaux**

Les matrices étudiées au cours de ce travail de thèse ont principalement été élaborées par un protocole de synthèse basé sur le procédé sol-gel et similaire à celui développé au laboratoire pour les borates<sup>1</sup>. Ce protocole, mis au point sur la matrice  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  non dopée<sup>2</sup>, a été utilisé non seulement pour préparer des poudres polycristallines de formulations  $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}:\text{RE}^{3+}$  (A= Y, Gd ou Lu ; B= Al ou Ga ; RE= Tb ou Ce) mais également des couches minces de formulations similaires. Il peut être schématisé par la figure 2-1.

---

<sup>1</sup> D. Boyer, *Thèse de doctorat*, Clermont II, soutenue publiquement le 20 décembre 2000.

<sup>2</sup> D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron & R. Mahiou, *Opt. Mater.* **26**, pp.101-105 (2004) « Structural and optical characterizations of YAG :Eu<sup>3+</sup> elaborated by the sol-gel process »



**Figure 2-1** : Schéma du protocole de synthèse utilisé pour élaborer la matrice YAG

Les intermédiaires réactionnels mis en jeu dans le cadre de ce protocole sont des alcoxydes métalliques, très sensibles à l'humidité. Il a donc été nécessaire d'opérer sous atmosphère inerte (sous flux d'argon) en utilisant à la fois des précurseurs et un solvant anhydres afin de ne pas altérer les alcoxydes formés en cours de synthèse.

Nous allons maintenant décrire les différentes étapes de la synthèse en différenciant la voie conduisant à l'obtention de poudres polycristallines de celle permettant l'élaboration de matériaux sous forme de couches minces.

### A.1.1 ~~Elaboration des matrices sous formes de poudres~~

Les aluminates élaborés sous forme de poudres résultent de l'hydrolyse, de la condensation et de la gélification d'un mélange de chlorures métalliques, de chlorures de terres rares et d'un alcoxyde



d'aluminium réalisé dans l'isopropanol anhydre. Cette procédure est proche de celle utilisée par Yamaguchi *et al.*<sup>3,4</sup> ou Ravichandran *et al.*<sup>5</sup>.

La première étape consiste à synthétiser l'alcoxyde d'yttrium, de gadolinium ou de lutétium et éventuellement de terre rare : les chlorures anhydres correspondants  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ , Gd ou Lu ; (3-x) éq. ; pur à 99,99% ; Aldrich ou Avocado) et  $\text{RECl}_3$  ( $\text{RE}=\text{Tb}$  ou Ce ; x éq. ; pur à 99,99% ; Aldrich) sont pesés en boîte à gants sous atmosphère d'argon avant d'être dissous dans l'isopropanol anhydre ( $\text{iPrOH}$  ; pur à 99,8+0% ; Aldrich ou Acrōs Organics) : on obtient la *solution A*. Cette dissolution s'opère dans un ballon tricol, à température ambiante et sous agitation vigoureuse durant 45 minutes ; le dispositif expérimental utilisé est représenté à la figure 2-2:

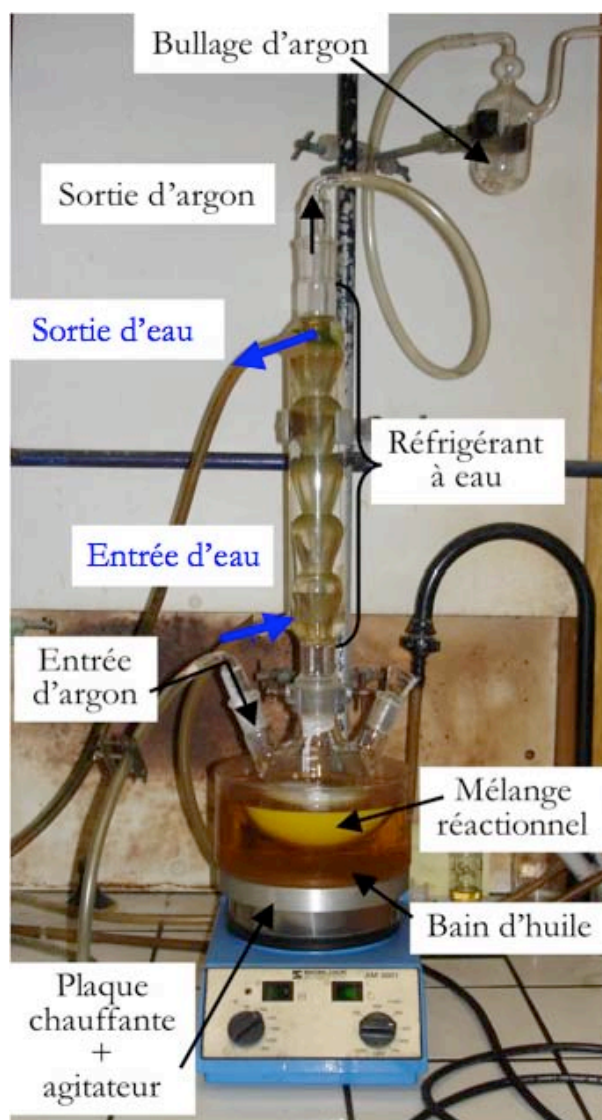
D'autre part, des morceaux de potassium métallique (9 éq. ; pur à 98% ; Aldrich), jusque-là conservés dans de l'huile minérale, sont soigneusement nettoyés et débarrassés d'une croûte superficielle avant d'être pesés et mis en solution dans de l'isopropanol anhydre sous atmosphère d'argon (*solution B*). Après totale dissolution, cet isopropoxyde de potassium est ajouté à la solution A sous une forte agitation et le mélange est porté à reflux à environ 85°C, ce qui correspond à la température d'ébullition de l'isopropanol. Dès l'ajout de la solution B, on observe une réaction exothermique et un précipité blanc de KCl se forme instantanément. Après une heure de reflux à 85°C, une quantité déterminée d'isopropoxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (5 éq. ; pur à 99,99% ; Aldrich) est pesée en boîte à gants et ajoutée dans le ballon tricol. La réaction se poursuit alors pendant quatre heures, toujours sous agitation vigoureuse et sous reflux à 85°C.

---

<sup>3</sup> O. Yamaguchi, K. Takeoka & A. Hayashida, *J. Mater. Sci. Lett.* **10**, pp.101-103 (1990) « Formation of alkoxy-derived  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  »

<sup>4</sup> O. Yamaguchi, K. Takeoka, K. Hirota, H. Takano & A. Hayashida, *J. Mater. Sci.* **27**, pp.1261-1264 (1992) « Formation of alkoxy-derived yttrium aluminium oxides »

<sup>5</sup> D. Ravichandran, R. Roy, A.G. Chakhovskoi, C.E. Hunt, W.B. White & S. Erdei, *J. Lumin.* **71**, pp.291-297 (1997) « Fabrication of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  thin films and powders for field emission display applications »



**Figure 2-2 :** Photographie du dispositif expérimental de synthèse

On laisse le mélange réactionnel refroidir avant de procéder à une centrifugation destinée à séparer la solution d'alcoxydes du précipité de KCl formé lors de la synthèse. Une solution limpide et homogène est alors obtenue ; c'est le sol. Ce sol est hydrolysé à l'aide d'une petite quantité d'eau distillée ce qui conduit à l'apparition d'un gel transparent qui est ensuite placé dans une étuve à 80°C durant une nuit. On récupère le gel sec (ou xérogel) qui est une poudre amorphe. Celle-ci est broyée et calcinée dans un creuset de platine ou une nacelle d'alumine (selon la température de calcination) afin d'obtenir une phase cristallisée. La majorité des traitements thermiques est effectuée sous air dans un four à moufle programmable. Les traitements thermiques inférieurs à 600°C ont été réalisés dans un four tubulaire.

Ce protocole a permis d'obtenir plusieurs matrices grenats ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG), (Y,Gd)AG,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG) et  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (YGG)), dopées ou non par des ions  $\text{Tb}^{3+}$  et/ou  $\text{Ce}^{3+}$  (voir tableau 2-1).

En fonction de la formulation synthétisée, certaines modifications ont été apportées à ce protocole :

- Dans le cas des faibles concentrations en cérium ou terbium (typiquement <0,5 mol%), la quantité de terre-rare à peser étant très faible, une solution d'isopropoxyde de terre-rare de concentration précisément connue est d'abord réalisée puis des prélèvements effectués à la micro-seringue permettent d'introduire la quantité voulue en ions cérium ou terbium dans le milieu réactionnel.
- Dans le cas de la matrice  $Y_3Ga_5O_{12}$ , le précurseur utilisé pour le gallium n'est pas un alcoxyde (pas d'alcoxyde de gallium anhydre commercialisé) mais un chlorure, ce qui a entraîné une modification du protocole de synthèse à la fois au niveau des quantités de potassium introduites mais également au niveau de l'ordre d'introduction des différents précurseurs. Dans ce cas, il faut réaliser une solution d'isopropoxyde de gallium (*solution C*) de façon à pouvoir l'introduire dans la solution A ( $Y(OiPr)_3$ ) directement après dissolution. Le mélange des solutions A et C est ensuite porté à reflux à 85°C. La solution B ( $K(OiPr)$ ) n'est incorporée dans le mélange réactionnel que quatre heures après cette mise sous reflux.

Matrices élaborées	Taux de dopage utilisés (concentrations molaires)
$Y_3Al_5O_{12}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• non dopée</li> <li>• <math>Tb^{3+}</math> : 0,1% - 0,2% - 0,4% - 1% - 5% - 10% - 15% - 20% - 30%</li> <li>• <math>Ce^{3+}</math> : 0,1% - 0,2% - 0,5% - 1% - 2% - 5%</li> <li>• codopage : 1%<math>Ce^{3+}</math>/20%<math>Tb^{3+}</math> - 1%<math>Ce^{3+}</math>/10%<math>Tb^{3+}</math></li> </ul>
$Lu_3Al_5O_{12}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• non dopée</li> <li>• <math>Ce^{3+}</math> : 1% - 2%</li> </ul>
$Y_3Ga_5O_{12}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>Tb^{3+}</math> : 20%</li> </ul>
$Y_{2,1}Gd_{0,9}Al_5O_{12}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>Tb^{3+}</math> : 20%</li> </ul>
$Tb_3Al_5O_{12}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non dopée (ou YAG dopée à 100% en Tb)</li> </ul>

**Tableau 2-1** : Liste des échantillons élaborés sous forme de poudres par le procédé sol-gel

### A.1.2 ~~Elaboration des matrices sous formes de films minces~~

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, le contrôle des propriétés rhéologiques du sol constitue une étape importante dans l'élaboration de films minces. Ce contrôle passe par l'utilisation d'un modificateur chimique (voir page 86), en particulier quand il s'agit d'un système multicomposant. C'est pourquoi nous avons ajouté une quantité donnée d'acétylacétone – ou acacH – (généralement 5 éq. ; 2,4 pentanedione ; ≥99% ; Aldrich) dans le milieu réactionnel 2 heures après l'ajout de l'isopropoxyde

d'aluminium. Cet ajout d'acacH diminue fortement le risque d'hydrolyse et conduit à l'obtention d'un sol stable et homogène.

Après filtration (filtres seringues Sartorius Minisart RC25 0,2  $\mu\text{m}$ ), ce sol est déposé sur un substrat en quartz de qualité optique (Suprasil) par les techniques de dip-coating (trempage – retrait) ou spray (pulvérisation).

#### A.1.2.a) Technique de trempage-retrait

Dans le cas du trempage-retrait, le sol est utilisé sans dilution, ce qui correspond à une concentration en aluminium de l'ordre de 0,13-0,15  $\text{mol.L}^{-1}$  et en yttrium de 0,08-0,09  $\text{mol.L}^{-1}$ . Les conditions de dépôts sont celles décrites dans la première partie de ce mémoire (voir Chapitre 1 :C.3.3.b). Les substrats (75  $\times$  25 mm) sont introduits puis retirés du sol à une vitesse de 10  $\text{cm.min}^{-1}$ .

Type d'échantillon	Nombre de dépôts (schémas des substrats)	Temps de séchage à 80°C	Temps et T° de recuit intermédiaire	Temps et T° de recuit final	Nom échantillon amorphe	Nom échantillon cristallisé
YAG :Tb(10 %)	Pas de dépôt	5 minutes	10 minutes à 600°C	Aucun	S017-C2	
	25 dépôts					
	41 dépôts					
YAG :Tb(20 %)	Pas de dépôt	5 minutes	2 minutes à 400°C	DRX en température (1000°C – 1h)	S055-C2	S055-C2A
YAG :Ce(1 %)	20 dépôts	5 minutes	2 minutes à 400°C	1000°C-1h	S048-C1	S048-C1A
YAG :Ce(1 %), Tb(20 %)	30 dépôts	5 minutes	2 minutes à 400°C	Aucun	S056-C1	

**Tableau 2-2** : Paramètres d'élaboration des dépôts par dip-coating principalement étudiés dans ce manuscrit

Ces films minces ont été élaborés en travaillant en « multicouches » avec des cycles trempage-retrait/ séchage à l'étuve à 80°C/ recuit dans un four tubulaire réservé aux films. La température de

recuit a été choisie telle que les films obtenus soient amorphes et puissent présenter des propriétés de guides d'onde plans. En effet, l'augmentation de la température de recuit s'accompagne de l'apparition de cristaux dont la taille augmente avec la température ce qui limite la propagation lumineuse.

La réalisation de films amorphes nous a également permis d'analyser les processus de cristallisation des matrices élaborées sous forme de couches minces à l'aide d'une étude en diffraction des rayons X en température, présentée au paragraphe B.2.1 de ce chapitre.

Les conditions de réalisation des dépôts sur lesquels portent les analyses présentées dans ce manuscrit sont présentées dans le tableau 2-2. Notons que les dépôts réalisés par dip-coating dans ces conditions sont transparents.

### A.1.2.b) Technique de pulvérisation

Des revêtements ont également été réalisés par la technique de pulvérisation. L'obtention de dépôts de qualité nécessite de modifier la concentration du sol initial. Il est dilué par 3 dans l'isopropanol anhydre avant d'être déposé. Les conditions de dépôt et le dispositif utilisés sont ceux présentés dans le Chapitre 1 de ce mémoire (voir page 93).

Les films ont été élaborés en « multicouches », chaque couche étant constituée d'une certaine quantité de sol pulvérisée (plusieurs passages de la buse au-dessus du substrat). On obtient un revêtement blanc opaque et relativement uniforme sur l'ensemble du substrat. Entre chaque dépôt, un traitement thermique est réalisé sous air dans un four tubulaire. La température de ce traitement intermédiaire doit être suffisamment élevée pour conduire à la pyrolyse des résidus organiques ; celle-ci peut être évaluée visuellement à l'issue de ce traitement : le dépôt doit être blanc (si la température est insuffisante, il est noir ou gris). De plus, ce prétraitement permet une meilleure adhérence du film au substrat. Le revêtement réalisé étant amorphe, un traitement thermique final est nécessaire afin d'accéder à la matrice cristallisée.

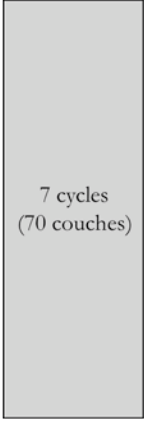

Des films d'épaisseurs différentes ont été réalisés par cette technique afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés optiques.

La trajectoire de la buse permettant de déposer la solution est pilotée par informatique (voir photographie du dispositif à la figure 1-39 page 93). Il convient donc d'être vigilant quant aux modalités d'obtention du dépôt, de manière à comparer des dépôts réalisés dans les mêmes conditions opératoires.

Les paramètres de dépôt communs à tous les échantillons sont les suivants :

- Débit du pousse-seringue : 16,7 mL/h (valeur affichée sur le pousse-seringue :25)
- Pression indiquée sur le manomètre d'air comprimé : 0,2 bars
- Puissance électrique transmise au transducteur piézoélectrique : 5,5 W
- Dilution par 3 du sol obtenu à l'issu de la synthèse (protocole décrit p.111)
- Température de la plaque chauffante : 200°C (thermostat 3)
- Hauteur du pistolet (distance buse – substrat) : environ 12,5 cm

Les autres paramètres d'obtention des dépôts élaborés par cette technique de pulvérisation sont résumés dans le tableau 2-3.

Type d'échantillon	Nombre de dépôts (schémas des substrats)	Conditions de recuit intermédiaire	Conditions de recuit final	Nom échantillon
YAG :Tb(5 mol%)		600°C – 15 min puis 30 min	1000°C – 1h	S011-C1A
YAG :Tb(20 mol%)			1000°C – 1h puis 4h	S013-C1A puis S013-C1B
YAG :Tb(20 mol%)		200°C – 1h	DRX en température	S055-C3 (amorphe) S055-C3A (crist.)
		850°C – 30 min	900°C- 60h	S055-C1A
YAG :Ce(1 mol%)		850°C – 30 min	900°C-20h	S048-C2A
YAG :Ce(1 mol%), Tb(20 mol%)		850°C – 30 min	900°C-5h	S056-C1A

**Tableau 2-3 :** Paramètres d'élaboration des dépôts spray principalement étudiés dans ce manuscrit

On peut d'ores et déjà noter que les traitements thermiques finaux nécessaires à la cristallisation de la matrice diffèrent d'un échantillon à l'autre, selon la nature de la terre-rare utilisée ou le taux de dopage, même si les autres paramètres de dépôt sont invariables. Ce phénomène n'a pas été observé pour les échantillons synthétisés sous forme de poudres.

## A.2 Synthèse de sols, xérogels et poudres avec différents taux d'acétylacétone

Comme nous avons pu le voir au Chapitre 1, parmi les étapes qui caractérisent le procédé sol-gel, l'état sol représente une étape cruciale. En effet, l'obtention d'un sol stable et homogène semble nécessaire pour pouvoir contrôler puis orienter son évolution.

C'est dans ce but que nous avons utilisé l'acétylacétone (acacH), non plus pour réaliser des films mais pour l'obtention de poudres. Dans un premier temps, il nous a semblé intéressant de déterminer s'il existait une quantité d'acacH optimale conduisant à un sol stable et homogène. Pour cela, nous avons défini un taux de complexation  $R_c = \frac{[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]}{[\text{acacH}]}$ , en partant du fait que l'isopropoxyde d'Al est bien connu pour former des trimères ou des tétramères stables lorsqu'il est chélaté par des groupements acac<sup>6</sup> (selon le taux d'acacH).

La combinaison de molécules d'acacH et de l'oxoisopropoxyde d'yttrium sous une forme  $\text{Y}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  a également été mise en évidence<sup>7</sup> mais ces travaux ont été menés en présence d'excès d'acétylacétone, ce qui ne sera pas le cas lors de nos synthèses. En réalité, les intermédiaires réactionnels d'un système multi-composants comme celui sur lequel nous avons travaillé ne sont pas clairement identifiés et il est possible que le milieu réactionnel contienne, au moment de l'ajout de l'acacH, à la fois des alcoxydes simples et des alcoxydes doubles hétérométalliques (à l'image de ceux mis en évidence par Mehrotra et ses collaborateurs<sup>8,9</sup>  $\text{Y}[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_4]_3$ ) ou encore des oxoalcoxydes.

<sup>6</sup> J.H. Wengrovius, M.F. Garbauskas, E.A. Williams, R.C. Going, P.E. Donahue & J.F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, pp.982-989 (1986) « Aluminum Alkoxide Chemistry Revisited : Synthesis, Structures, and Characterization of Several Aluminum Alkoxide and Siloxide Complexes »

<sup>7</sup> O. Poncelet, L.G. Hubert-Pfalzgraf & J.-C. Daran, *Polyhedron* **9**, pp.1305-1310 (1990) « Unexpected cleavage of acetylacetonate induced by yttrium oxoisopropoxide : synthesis and molecular structure of  $\text{Y}_2(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{acac})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  »

<sup>8</sup> R.C. Mehrotra, M.M. Agrawal, U.D. Tripathi & S.N. Bindal, *Proceedings of Rare-Earth Research* **2**, pp.759-770 (1969) « Double isopropoxides of yttrium lanthanons with those of aluminium and gallium »

<sup>9</sup> R.C. Mehrotra, *Sol-Gel Processing and Applications*, Plenum Press, New York 1994, pp.41-60 « Heterometal alkoxides as precursors in the sol-gel process »

Le taux de complexation  $R_C$  a donc été défini de façon arbitraire et plusieurs échantillons correspondant à des taux de complexation différents ont été synthétisés : sols, xérogels et poudres cristallisées non dopés et dopés à 20% en ions  $Tb^{3+}$  (voir tableau 2-4 page 119). Ce taux de dopage de 20% correspond à une concentration optimale en ions  $Tb^{3+}$ , déterminée à la suite d'une étude optique réalisée sous excitation à 485 nm ; ces travaux seront présentés dans le Chapitre 3. Le protocole utilisé est celui décrit au paragraphe A.1.1) ; la quantité d'acacH correspondant au rapport  $R_C$  souhaité est introduite dans le mélange réactionnel M1 (voir figure 2-1 page 111) après deux heures de reflux, ce dernier étant poursuivi deux heures supplémentaires avant refroidissement et centrifugation.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux intermédiaires réactionnels mis en jeu lors de la synthèse et aux modifications susceptibles d'être engendrées par l'ajout d'acacH.

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques de nos composés sols, xérogels et poudres non stabilisés et stabilisés avec acacH seront étudiées et présentées dans la suite de ce mémoire.

Matrice élaborée	Taux de complexation utilisés
$Y_3Al_5O_{12}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• non dopée :               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ <math>R_C=0</math></li> <li>○ <math>R_C=1</math></li> </ul> </li> <li>• 20%<math>Tb^{3+}</math> :               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ <math>R_C=0</math></li> <li>○ <math>R_C=0,5</math></li> <li>○ <math>R_C=1</math></li> <li>○ <math>R_C=2</math></li> <li>○ <math>R_C=3</math></li> </ul> </li> </ul>

**Tableau 2-4 :** Liste des échantillons élaborés dans le cadre de l'étude de l'influence de l'acacH

### A.3 Synthèse de $Y_3Al_5O_{12}$ par voie solide

Afin de juger de l'influence du mode de synthèse sur les performances optiques de nos composés, nous avons souhaité préparer des poudres de YAG dopées à 20% en  $Tb^{3+}$  par la voie solide.

La matrice YAG s'est révélée relativement difficile à obtenir par ce procédé. Plusieurs paramètres ont été modifiés ; les conditions de synthèse retenues sont rassemblées dans le Tableau 2-5.

Les précurseurs sont des oxydes de haute pureté (99,99%, Rhodia ou Aldrich). Ils sont pesés à la balance de précision, mélangés, puis intimement broyés avant d'être versés dans un creuset en platine. Les traitements thermiques sont effectués dans le même four à moufle que celui utilisé pour les poudres



élaborées par sol-gel. Pour ces traitements thermiques, nous nous sommes appuyés sur diverses études parmi lesquelles celle de Lin et Liu<sup>10</sup> ou encore celle de Huh et al.<sup>11</sup>.

Type d'échantillon	Nature des précurseurs	Fondant	Conditions de traitement thermique	Nom échantillon cristallisé
YAG :Tb(20 %)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,8 éq.) Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,3 éq.) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5/3 éq.)	Aucun	1600°C-4h	S091-A
YAG :Tb(20 %)		Aucun	1100°C-4h	S092-A
YAG :Tb(20 %)		Aucun	1000°C – 24h + 1500°C – 24h + 1600°C – 12h + 1600°C – 24h	S093-A S093-B S093-C S093-D
YAG non dopée	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 éq.) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5/3 éq.)	BaF <sub>2</sub> (2% massique)	400°C – 2h puis 1000°C – 24h et 1500°C – 24h	S094-A

**Tableau 2-5 :** Conditions de préparation des poudres par voie solide

Afin d'abaisser la température de cristallisation, nous avons réalisé une synthèse faisant intervenir un fondant, BaF<sub>2</sub> (2% massique). Le procédé mis en œuvre (voir tableau 2-5) a été développé en se basant sur les travaux de Huh et ses collaborateurs<sup>11</sup>.

Les poudres obtenues par ces différentes synthèses ont été étudiées par diffraction des rayons X (voir figure 2-3). Ces analyses ont montré un mélange de phases [ YAG + YAlO<sub>3</sub> hexagonale (YAH), YAlO<sub>3</sub> perovskite (YAP), Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (YAM), ou encore Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] quel que soit le protocole utilisé. Par conséquent, les investigations concernant la synthèse de la matrice YAG par voie solide n'ont pas été poursuivies.

<sup>10</sup> Y.S. Lin & R.S. Liu, *J. Lumin.* **122-123**, pp.580-582 (2007) « Chemical substitution effects of Tb<sup>3+</sup> in YAG :Ce phosphors and enhancement of their emission intensity using flux combination »

<sup>11</sup> Y.D. Huh, Y.S. Cho & Y.R. Do, *Bull. Korean Chem. Soc.* **23**, pp.1435-1438 (2002) « The Optical Properties of (Y<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>3-z</sub>(Al<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sub>z</sub> Phosphors for White LED »

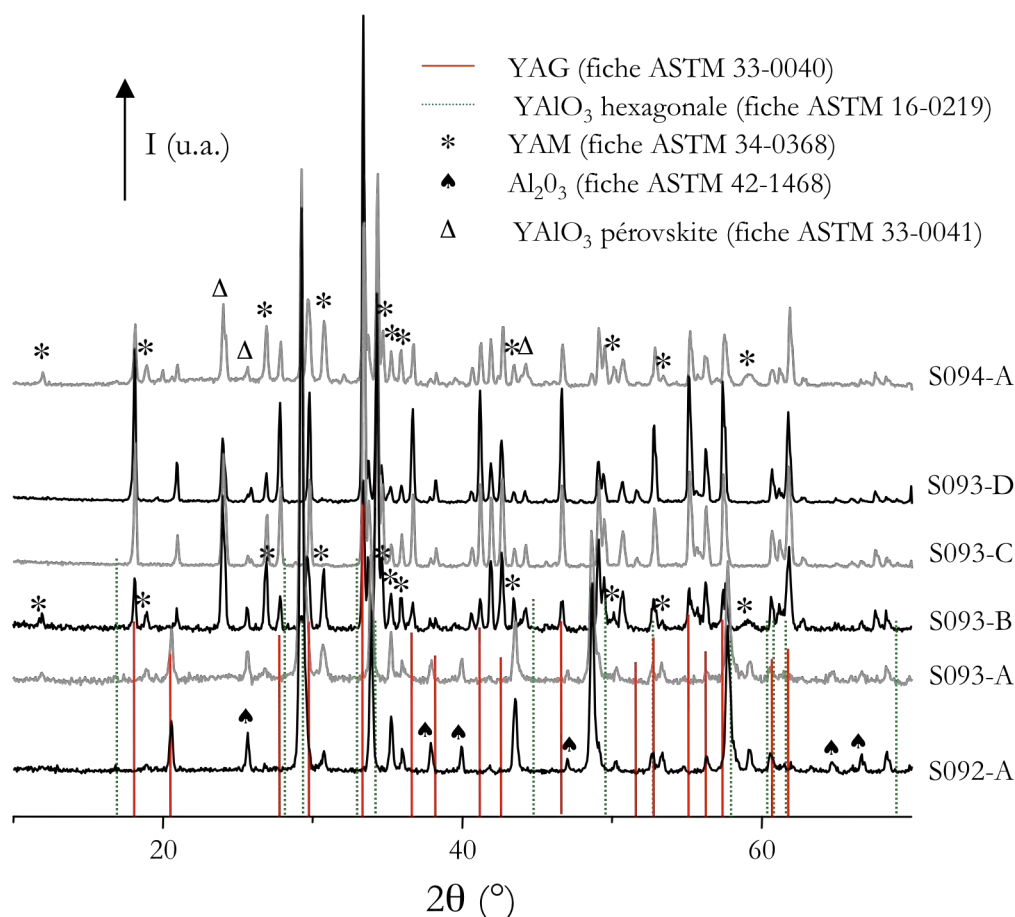


Figure 2-3 : Diffractogrammes X des poudres élaborées par voie solide

## B Caractérisation des matériaux élaborés par le procédé sol-gel

Les poudres et les films élaborés par le procédé sol-gel selon les modes opératoires décrits précédemment ont été caractérisés par plusieurs techniques. Ces caractérisations sont destinées, d'une part, à analyser le processus de cristallisation ainsi que les propriétés morphologiques et structurales de nos composés et d'autre part, à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse par voie sol-gel. Une part relativement importante de ces investigations a également servi à étudier l'influence de l'acétylacétone sur les propriétés structurales et morphologiques de nos composés.

### B.1 La matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ sous forme de poudre

Suite à la synthèse, la première étape consiste à vérifier la pureté et l'état de cristallinité de nos composés grâce à la diffraction des rayons X.

### B.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

#### B.1.1.a) Etude des poudres élaborées sans acétylacétone

Les poudres obtenues par le procédé sol-gel ont été calcinées à différentes températures afin de déterminer les conditions du recuit conduisant à une phase  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  pure. Les diffractogrammes X obtenus sont présentés à la figure 2-4.

Sur le diffractogramme X relatif au traitement à  $700^\circ\text{C}$  pendant 4 heures, on soupçonne la naissance d'un pic autour de  $33^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondant au plan de diffraction (4 2 0) de la matrice YAG. Après un traitement de 4 heures à  $800^\circ\text{C}$ , on a apparition des pics de diffraction relatifs à la phase YAG pure. Cette température est très inférieure aux températures de calcination requises par la voie solide<sup>10</sup> et reste proche des températures observées pour les synthèses récentes du YAG par chimie douce<sup>12,13,14</sup>. Toutefois, jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ , une large bande de faible intensité centrée vers  $30^\circ$  ( $2\theta$ ) témoigne de la présence d'une phase amorphe. Celle-ci disparaît quand la température de recuit atteint  $900^\circ\text{C}$ .

Ainsi, à partir de  $900^\circ\text{C}$ , on obtient une phase YAG pure. Sa cristallinité augmente avec la température de calcination, ce qui se traduit par des pics plus étroits et mieux définis. Après un traitement de 4 heures à  $1400^\circ\text{C}$ , on conserve la phase YAG, ce qui prouve que l'on a une phase stable au moins jusqu'à cette température. Des résultats similaires ont été obtenus sur les poudres YAG :Tb(20 mol%).

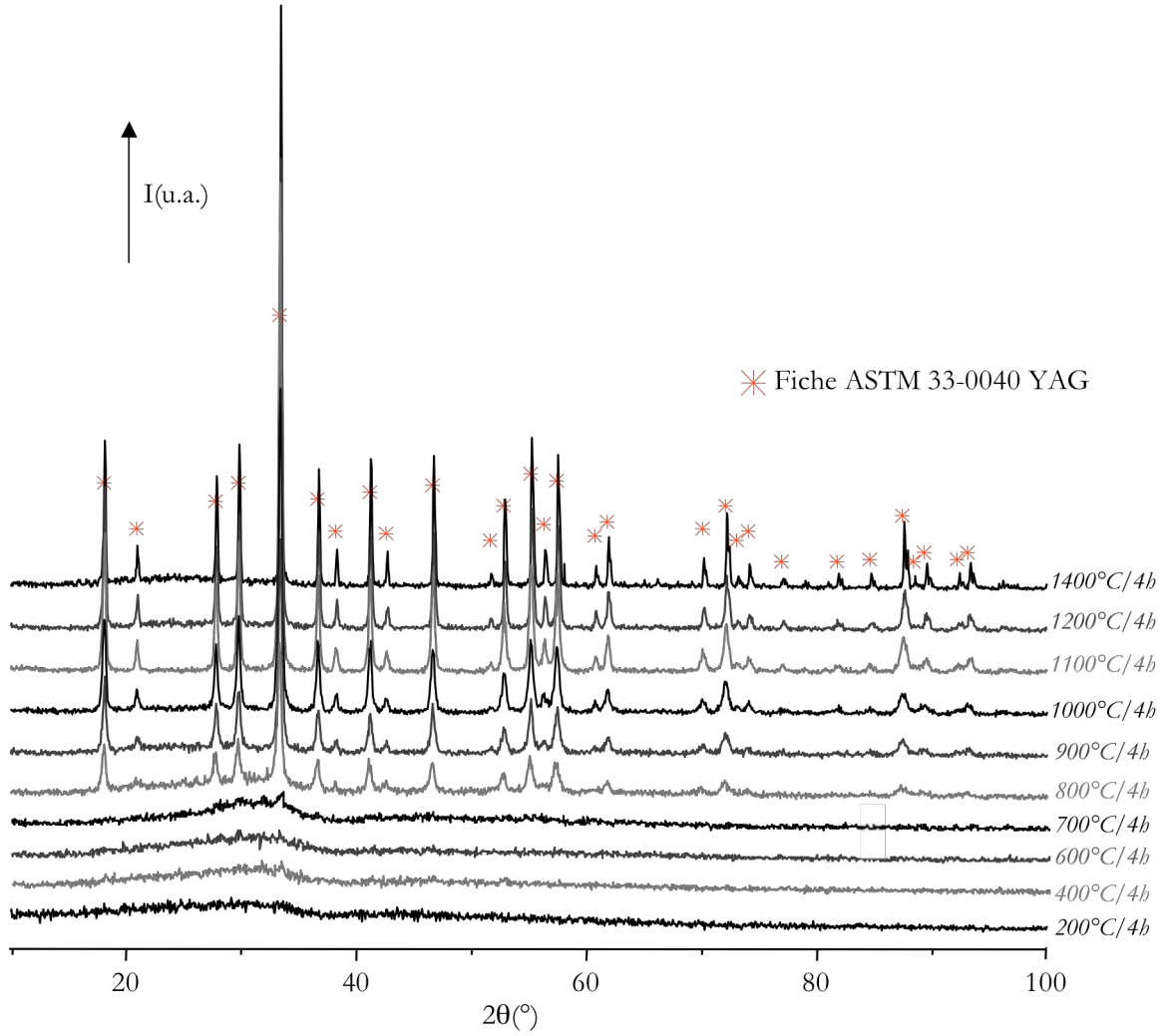
Contrairement aux travaux menés par Yamaguchi et ses collaborateurs<sup>3,4</sup>, aucune température de recuit utilisée lors de nos synthèses ne conduit à un mélange de phases ou à l'observation d'une phase intermédiaire telle que  $\text{YAlO}_3$  hexagonale.

---

<sup>12</sup>E. De la Rosa, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, A. Arredondo, J.A. Montoya & coll., *Opt. Mater.* **27**, pp.1793-1799 (2005) « Low temperature synthesis and structural characterization of nanocrystalline YAG prepared by a modified sol-gel method »

<sup>13</sup> R.A. Rodríguez-Rojas, E. De la Rosa-Cruz, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, R. Meléndrez & coll., *Opt. Mater.* **25**, pp.285-293 (2004) « Preparation, photo- and thermo-luminescence characterization of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  doped nanocrystalline  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  exposed to UV-irradiation »

<sup>14</sup> C.H. Lu, W.T. Hsu & B.M. Cheng, *J. Appl. Phys.* **100**, pp.063535-053541 (2006) « Luminescence characteristics of sol-gel derived  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  phosphors excited with vacuum ultraviolet »



**Figure 2-4 :** Diffractogrammes X de poudres de YAG non dopées calcinées à différentes températures

À partir de ces diffractogrammes, nous avons pu déterminer la taille des cristallites de nos échantillons cristallisés en fonction de la température de traitement thermique, en nous basant sur l'équation de Scherrer<sup>15</sup>, applicables aux particules submicroniques :

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} \times \cos \theta}$$

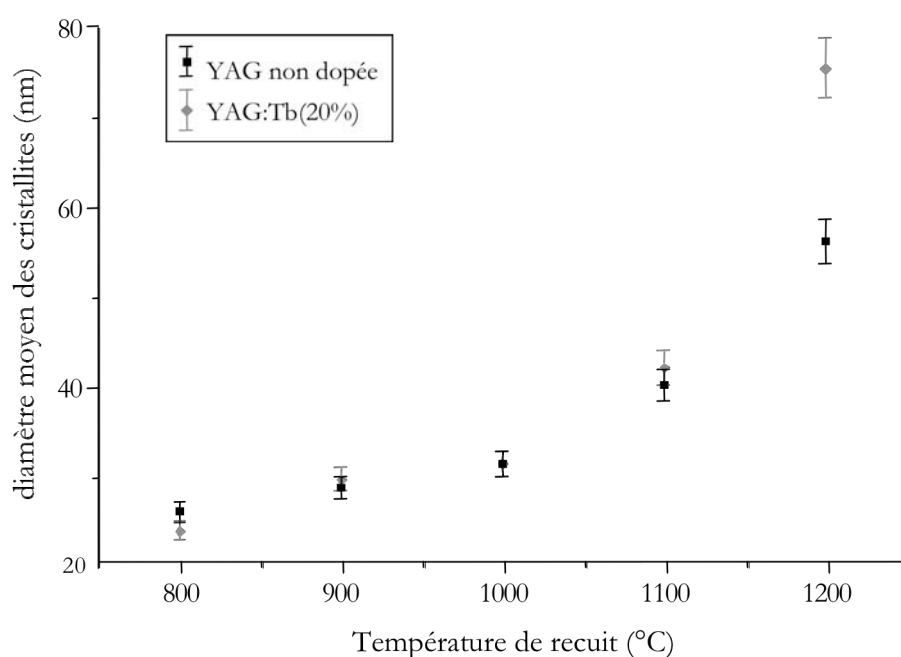
où K est appelé facteur de forme,  $\langle D \rangle$  est le diamètre moyen des cristallites (Å),  $\lambda$  la longueur d'onde générée par le tube utilisé dans le diffractomètre ( $\lambda = 1,5406$  Å dans notre cas pour la raie  $K_\alpha$  du cuivre),  $\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$  correspond à l'élargissement corrigé du pic situé à l'angle  $\theta$ . La valeur de K dépend

<sup>15</sup> B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2<sup>nd</sup> edition, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1978.

de la donnée  $\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$  : K vaut 1 si l'on utilise la largeur intégrale<sup>16</sup> du pic ou 0,89 (souvent arrondi à 0,9) si l'on utilise sa largeur à mi-hauteur (c'est le rapport entre largeur à mi-hauteur et largeur intégrale pour un profil de pic « typique »). C'est dans ce deuxième cas que nous nous plaçons :  $\varepsilon$  et  $\varepsilon_0$  correspondent respectivement à la largeur à mi-hauteur du pic et à l'ouverture angulaire relative au diffractomètre.

Pour déterminer l'ouverture angulaire de l'appareillage, nous avons utilisé un étalon externe : un échantillon de silice bien cristallisé. Les calculs ont été réalisés à partir du pic de diffraction correspondant au plan (4 2 0) du YAG en raison de sa forte intensité et parce qu'il est bien isolé. L'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit est présentée à la figure 2-5 pour des échantillons non dopés et dopés à 20% en  $\text{Tb}^{3+}$ .

Notons que la formule de Scherrer ne fournit qu'une valeur moyenne du diamètre des cristallites, en faisant l'hypothèse d'une distribution monomodale des tailles de grains constituant la poudre.



**Figure 2-5 :** Evolution de la taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer en fonction de la température de calcination

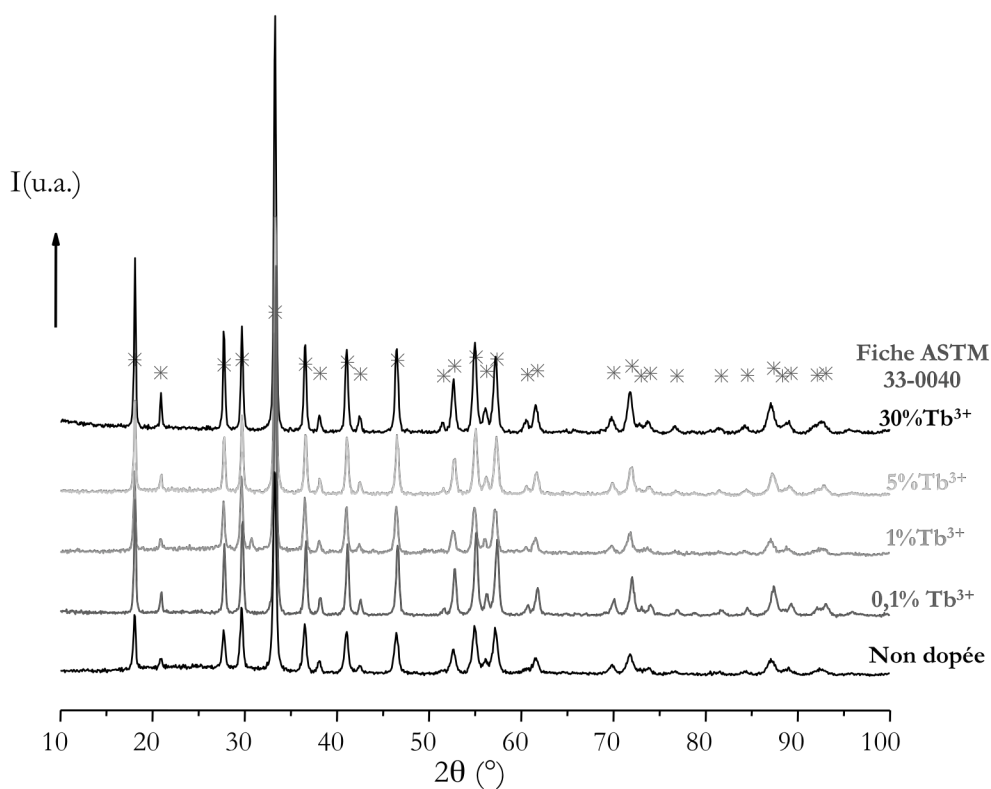
L'augmentation de la température de recuit induit un accroissement de la taille des cristallites : à 800°C, le diamètre moyen des grains est d'environ 25 nm tandis que la poudre calcinée à 1200°C est

<sup>16</sup> La largeur intégrale est la surface nette divisée par la hauteur nette ; c'est la largeur d'un rectangle qui a la même hauteur et la même surface que le pic

caractérisée par des cristallites de plus de 50 nm de diamètre. On remarque que la présence de l'ion de terre-rare a peu d'influence sur la taille des cristallites des poudres calcinées jusqu'à 1100°C. A 1200°C, on constate que les échantillons dopés se caractérisent par des tailles moyennes de cristallites proches de 75 nm alors que pour les échantillons non dopés cette dernière n'excède pas 55 nm.

En se basant sur ces résultats, nous avons choisi de calciner les poudres de YAG dopées par les ions  $\text{Tb}^{3+}$  et/ou  $\text{Ce}^{3+}$  à une température de 1100°C pendant 4 heures. En effet, cette température représente un bon compromis entre un recuit nécessitant une dépense énergétique modeste et une cristallinité satisfaisante.

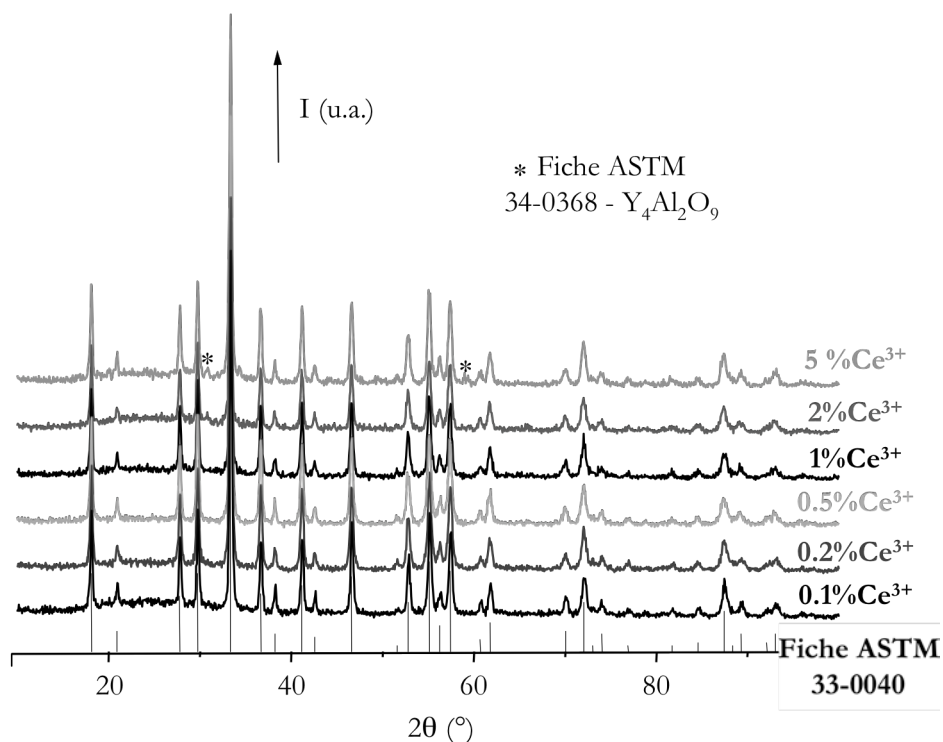
Les diffractogrammes X enregistrés sur les poudres de YAG dopées avec différents taux de terbium ou de cérium et ayant subi ce traitement thermique de 4 heures à 1100°C sont présentés aux figure 2-6 et figure 2-7 respectivement.



**Figure 2-6 :** Diffractogrammes X des poudres dopées  $\text{Tb}^{3+}$  et calcinées 4h à 1100°C

Tandis que l'incorporation du terbium au sein de la matrice YAG, et ce jusqu'à 30% (% molaire), n'influe pas sur le diffractogramme X obtenu, on observe, pour les poudres dopées avec 5% de cérium, deux signaux de très faibles intensités (à 31° et 58° en  $2\theta$ ) correspondant à la phase  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (YAM).

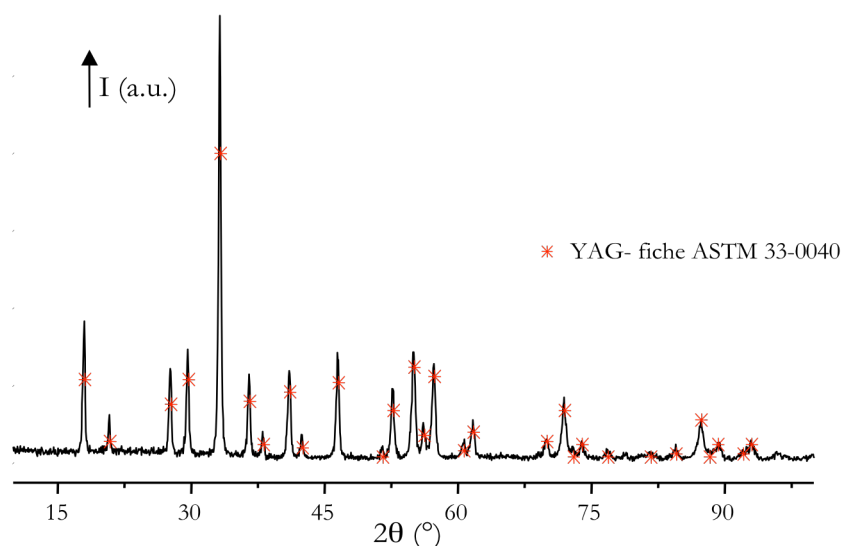
Les phases YAG et TAG ( $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) sont isostructurales et les rayons ioniques de  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  sont proches ( $r_{\text{Y}^{3+}}=1.02 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Tb}^{3+}}=1.04 \text{ \AA}$  en coordinence VIII<sup>17</sup>) alors que ceux de  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  sont éloignés ( $r_{\text{Ce}^{3+}}=1.143 \text{ \AA}$  en coordinence VIII)<sup>17</sup>, ce qui peut être à l'origine de la cristallisation de la phase parasite YAM quand la concentration en  $\text{Ce}^{3+}$  augmente. De plus, il n'existe pas de phase  $\text{Ce}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Sur la base de ces résultats, aucun échantillon ne contenant plus de 5% molaire de cérium n'a été synthétisé.



**Figure 2-7 :** Diffractogrammes X des poudres dopées  $\text{Ce}^{3+}$  et calcinées 4h à 1100°C

Notons que les diffractogrammes X des échantillons codopés  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ , pour lesquels le taux de dopage en cérium est de 1%, présentent uniquement des pics attribuables à la phase YAG (fiche ASTM 33-0040) comme le montre la figure 2-8.

<sup>17</sup> R.D. Shannon & C.T. Prewitt, *Acta Cryst. B* **25**, pp.925-946 (1969) « Effective ionic radii in oxides and fluorides »



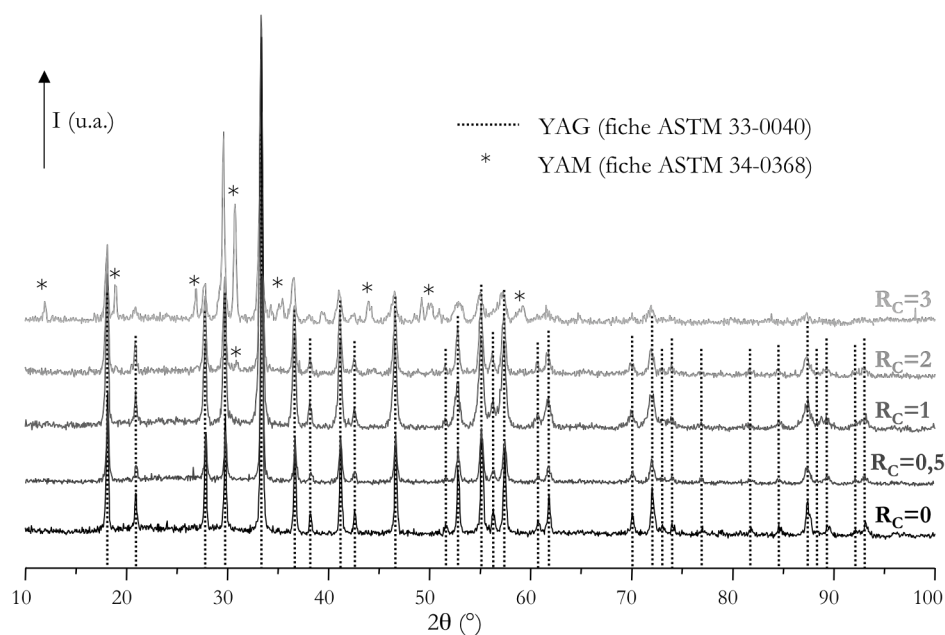
**Figure 2-8** : Diffractogramme X d'une poudre de YAG :Tb(20%),Ce(1%) calcinée 4h à 1100°C

#### B.1.1.b) Etude des poudres élaborées avec l'acacH

Dans le cadre de l'étude de l'influence de l'acétylacétone sur les propriétés structurales de nos composés, les poudres YAG :Tb(20%) synthétisées en employant des taux de complexation  $R_C$

( $R_C = \frac{[Al(O^iPr)_3]}{[acacH]}$ ) différents, ont également été analysées par diffraction des rayons X (DRX). Les

diffractogrammes X correspondants sont rassemblés à la figure 2-9.

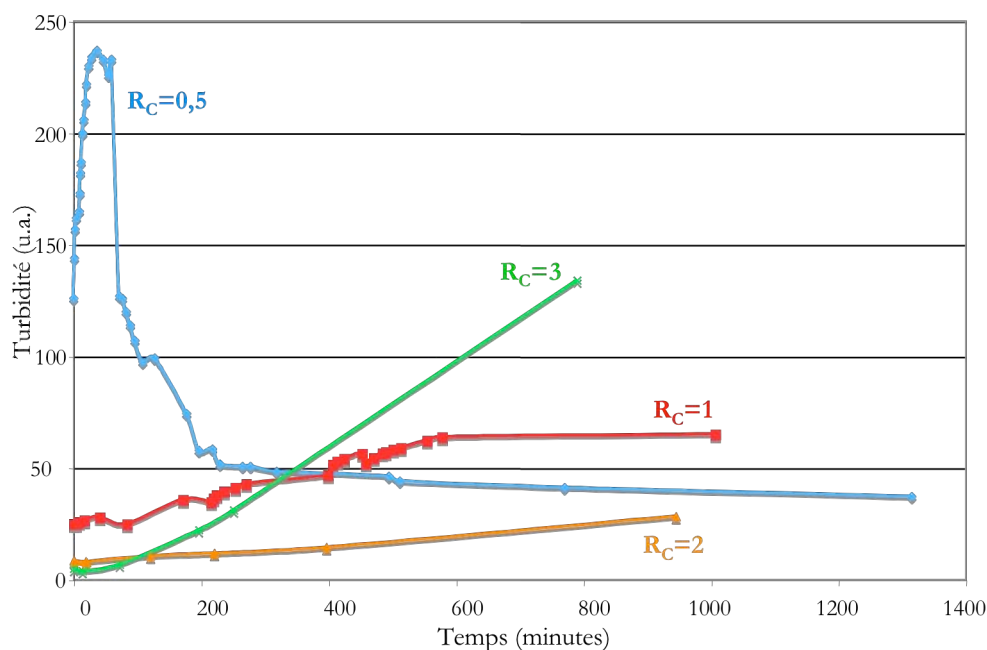


**Figure 2-9** : Diffractogrammes X de poudres de YAG :Tb(20%) présentant des taux de complexation différents et calcinées pendant 4 heures à 1100°C



On remarque que la valeur de  $R_C$  influe sur l'évolution structurale du matériau. En effet, tandis que des taux de complexation inférieurs à 1 permettent d'obtenir la phase YAG pure, on voit apparaître pour des taux égaux à 2 ou 3 une phase parasite qui s'avère être la phase YAM. Les pics de diffraction attribuables à cette phase sont de très faible intensité quand  $R_C=2$  mais deviennent très intenses pour  $R_C=3$ . Or, la présence de cette phase au sein de nos matériaux n'est pas souhaitable puisqu'elle conduit à une forte diminution de la luminescence, sans doute en raison de la multiplicité des sites occupés par les ions  $Tb^{3+}$  dans cette structure monoclinique (2 sites de coordination 6 et 2 sites de coordination 7)<sup>18</sup> : le nombre de centres émetteurs excités à une longueur d'onde donnée est alors moins important, ce qui explique la diminution de la luminescence observée. Cette analyse par DRX nous amène donc à penser que le taux optimal d'acacH à utiliser est tel que  $0,5 \leq R_C < 2$ .

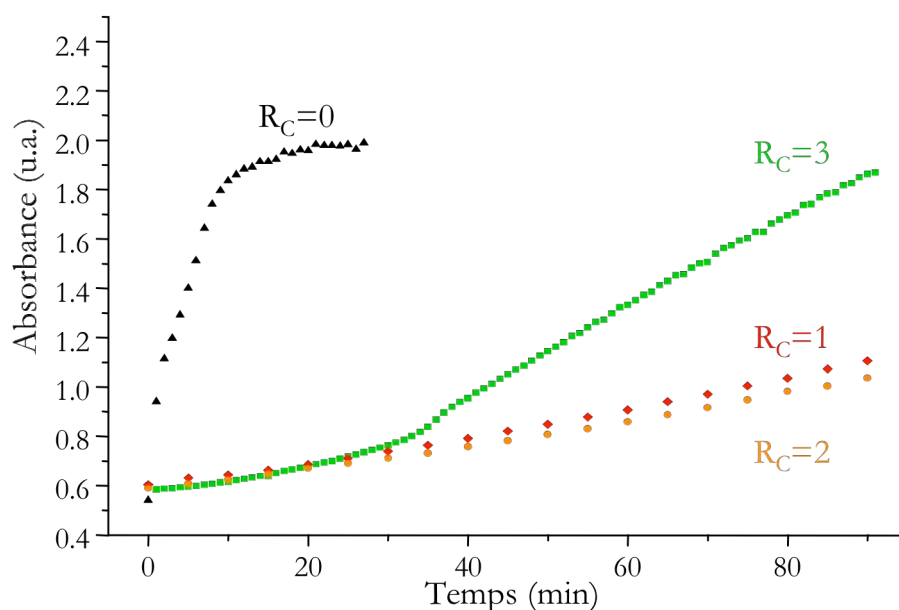
L'utilisation de l'acétylacétone étant principalement destinée à obtenir un sol stable et homogène afin de mettre en forme les matériaux synthétisés, nous avons également étudié le comportement des sols élaborés avec différents  $R_C$  par spectroscopie UV-visible et turbidité. Les sols modifiés ont été hydrolysés à l'aide d'eau distillée (10% volumique) et leurs cinétiques d'hydrolyse ont été étudiées par turbidité. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 2-10.



**Figure 2-10** : Evolution de la turbidité après hydrolyse de sols de YAG :Tb(20%) modifiés par l'acétylacétone

<sup>18</sup> L. Zhang, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard, Lyon I, soutenue publiquement le 30 janvier 1998.

Pour comprendre ce schéma, rappelons que la turbidité d'une solution est associée à sa transparence : plus une solution présente une turbidité importante, plus elle est trouble et absorbe la lumière. Une augmentation de la turbidité pour nos sols correspond donc à une gélification. Nous avons complété cette étude par des expériences en spectroscopie UV-visible qui fournissent le même type d'information, à savoir l'évolution de l'absorbance des sols en fonction du temps après hydrolyse. Les résultats sont présentés à la figure 2-11.



**Figure 2-11** : Évolution de l'absorbance à 800 nm de sols de YAG:Tb(20%) pendant l'hydrolyse à 60°C

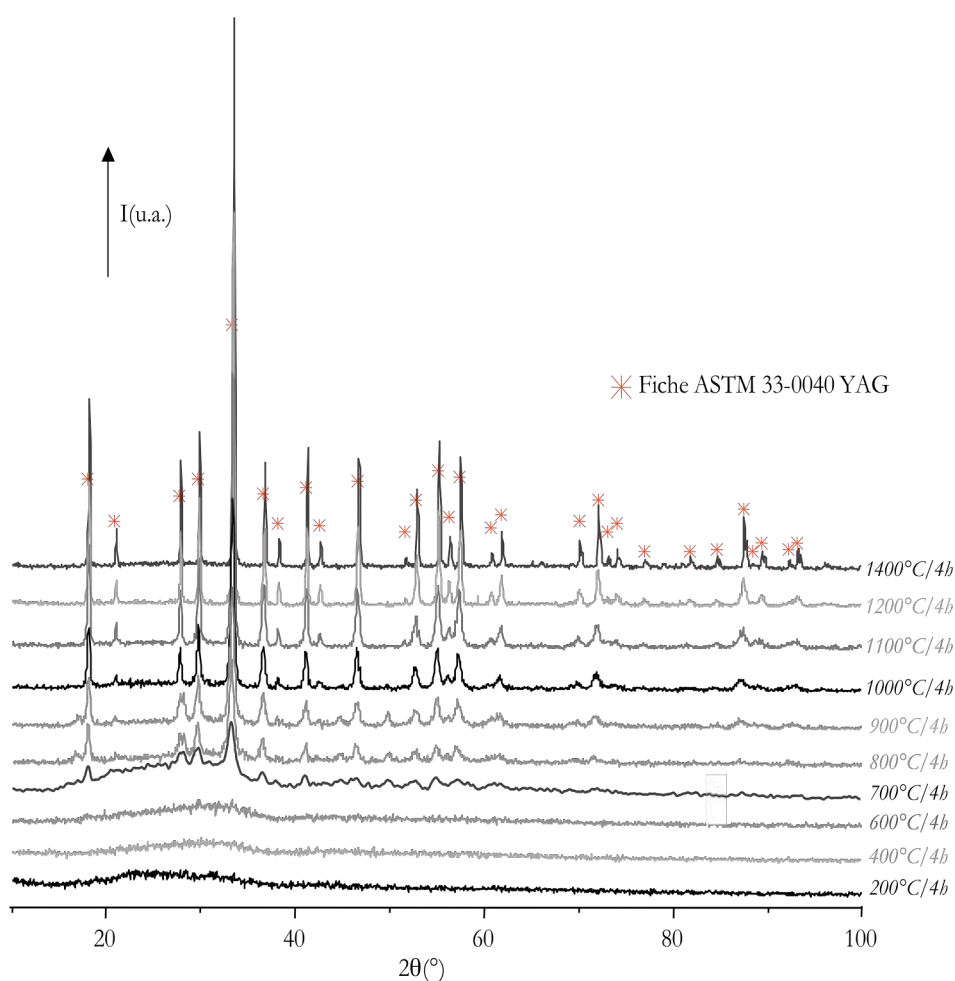
A partir de l'analyse de ces deux figures, on peut voir que seuls des taux de complexation égaux à 1 ou 2 conduisent à un sol stable dans le temps, même après hydrolyse. Un sol non modifié par l'acacH ( $R_C=0$ ) est un sol instable qui gélifie instantanément après hydrolyse comme en témoigne l'augmentation importante de l'absorbance après quelques minutes d'expérience (cf. figure 2-11). D'autre part, le sol correspondant à  $R_C=3$  conduit également à une gélification relativement rapide après hydrolyse. Il semble donc qu'il y ait un taux optimal d'acacH au-delà duquel l'effet chélatant du modificateur chimique n'est plus efficace. Le sol correspondant à  $R_C=0,5$  présente un profil de turbidité particulier : immédiatement après hydrolyse, il gélifie (augmentation rapide de la turbidité) puis, au bout de quelques minutes, le gel se liquéfie (diminution de la turbidité). Aucune gélification n'est ensuite observée (turbidité stable dans le temps). Ce comportement a été reproduit à plusieurs reprises mais n'a pas trouvé d'explication à ce jour.

En résumé, les analyses menées sur ces sols, combinées à l'étude DRX réalisée sur les poudres calcinées issues de ces mêmes sols, montrent que la concentration optimale d'agent chélatant à utiliser

pour obtenir un sol stable conduisant à la phase YAG pure correspond à un taux de complexation  $R_C=1$ .

Par conséquent, les synthèses impliquant l'utilisation de ce modificateur chimique ont été effectuées avec  $R_C=1$ . La majorité des résultats présentés dans ce mémoire concerneront soit des échantillons issus de sols non stabilisés ( $R_C=0$ ), soit des échantillons issus de sols stabilisés tels que  $R_C=1$ .

Enfin, une étude similaire à celle présentée à la figure 2-5 a été réalisée sur des poudres non dopées et dopées à 20% en ion  $Tb^{3+}$  stabilisées par l'acacH ( $R_C=1$ ). Les diffractogrammes X enregistrés sur les échantillons non dopés stabilisés ( $R_C=1$ ) sont rassemblés à la figure 2-12.



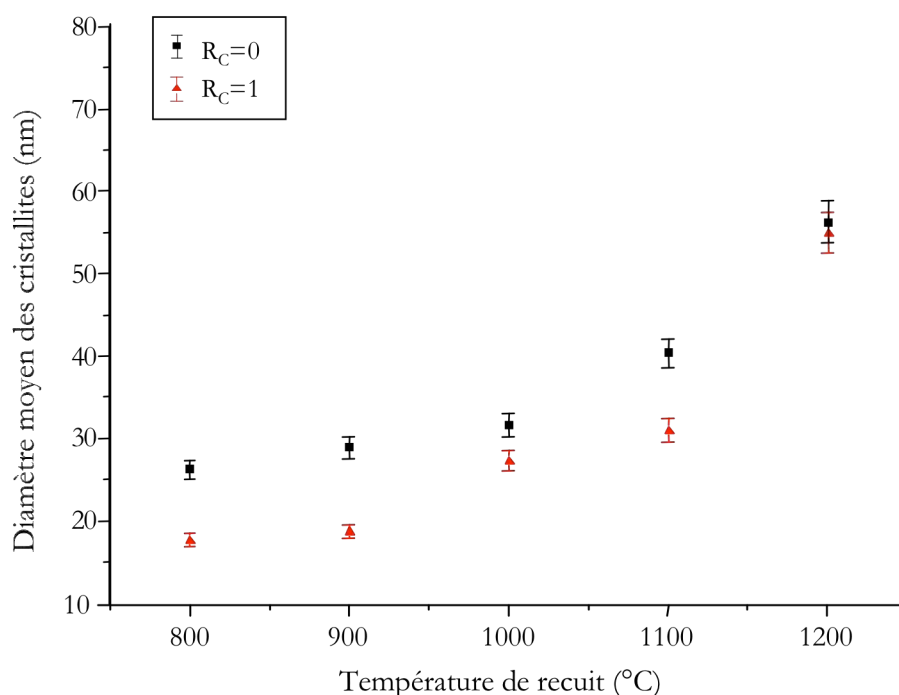
**Figure 2-12 :** Diffractogrammes X de poudres de YAG non dopées stabilisées ( $R_C=1$ ) et calcinées à différentes températures

On voit apparaître les pics de diffraction liés à la phase YAG après un traitement thermique de 4h à 700°C, soit 100°C plus tôt que pour les poudres synthétisées sans acacH. A cette température, cependant, on note la présence d'une large bande de faible intensité centrée autour de 28° ( $2\theta$ )

traduisant le présence d'une phase amorphe. Cette bande disparaît après un traitement à 800°C, traitement nécessaire pour voir apparaître les principaux pics de diffraction caractéristiques de la phase YAG. Quand la température du traitement thermique est plus élevée, ces pics voient leur intensité augmenter et ils sont mieux définis, signe d'une cristallinité plus importante.

Comme pour les échantillons non stabilisés, la phase cristallisée est stable au moins jusqu'à une température de 1400°C. Aucune phase intermédiaire ou parasite n'est observée, quelle que soit la température de recuit.

La comparaison des tailles de cristallites obtenus pour les deux types de poudres non dopées (stabilisées et non stabilisées par l'acacH) est illustrée par la figure 2-13. On peut noter que les cristallites obtenus en présence d'acacH sont de diamètres sensiblement inférieurs à ceux issus de la voie sol-gel non modifiée ( $R_C=0$ ), et ce pour des températures de calcination inférieures à 1200°C. Après un traitement à 1200°C, les diamètres calculés à partir des diffractogrammes X sont similaires.



**Figure 2-13 :** Influence de l'acétylacétone sur l'évolution de la taille des cristallites calculée par la loi de Scherrer en fonction de la température de calcination (poudres de YAG non dopées)

Cette diminution de la taille des cristallites pour des températures inférieures à 1100°C s'explique par la présence des groupements acac en surface des particules : ils ralentissent la cinétique de condensation et empêchent l'aggrégation des particules par effet stérique, comme l'ont également

observé Léaustic *et al.*<sup>19</sup> entre autres. A haute température, les groupements acac complexés au métal M (M=Al ou Y) ayant été éliminés, le phénomène de densification se produit, ce qui explique que les tailles déterminées à 1200°C soient similaires (environ 55 nm).

Un comportement similaire à celui qui vient d'être décrit pour les matrices non dopées a été observé pour les matrices dopées par l'ion Tb<sup>3+</sup> (les résultats ne sont pas présentés ici).

#### **En résumé :**

- Le protocole utilisé permet d'obtenir la phase YAG pure dès 800°C ce qui est une température de cristallisation très inférieure à celle requise par la voie solide (1500-1600°C).
- Les résultats issus de l'étude menée en DRX nous ont conduit à choisir un traitement thermique de 4 heures à 1100°C pour l'étude des matrices cristallisées.
- Une concentration optimale d'acétylacétone à utiliser pour obtenir un sol stable conduisant à la phase YAG pure (après un traitement thermique de 4 heures à 1100°C) a pu être déterminée en couplant la DRX avec une analyse en spectroscopie UV-visible : cette concentration est telle que  $R_c = \frac{[Al(O^iPr)_3]}{[acacH]} = 1$ .
- Les poudres non dopées stabilisées cristallisent à plus basse température que leurs homologues non stabilisées.

#### **B.1.2 Etude du processus de cristallisation des échantillons stabilisés ( $R_c=1$ ) et non stabilisés ( $R_c=0$ )**

Le processus de cristallisation de la phase YAG au sein des différents types d'échantillons synthétisés (poudres dopées ou non dopées, contenant ou non une quantité donnée d'acacH) a également été étudié. Afin de vérifier si une phase intermédiaire se formait durant ce processus, nous avons utilisé les techniques de diffraction des rayons X en température (avec l'aide de Joël Cellier, LMI) ainsi que certaines analyses thermiques couplées avec la spectroscopie infrarouge.

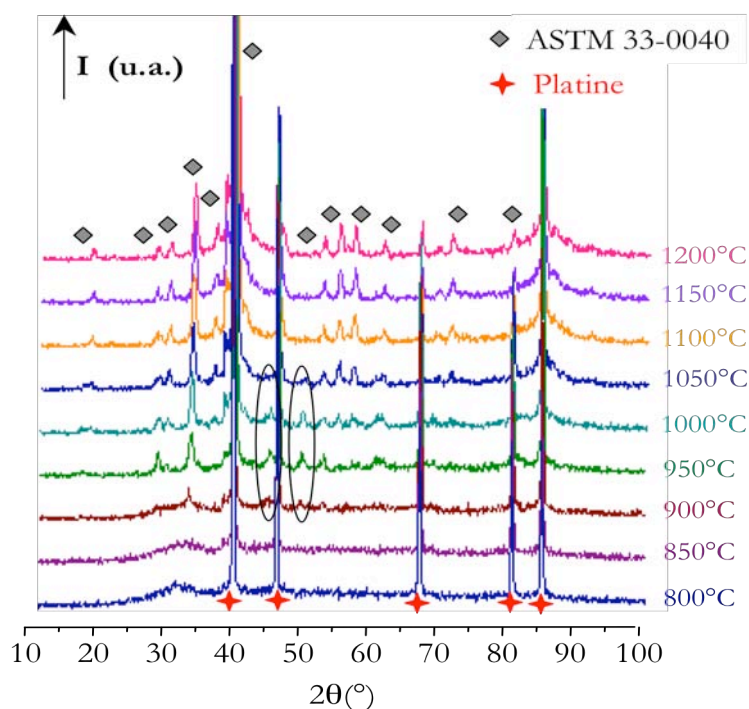
Les diffractogrammes X correspondant à l'étude en température menée sur des poudres de YAG non dopées non stabilisées avec l'acacH sont rassemblés à la figure 2-14.

Contrairement aux diffractogrammes présentés précédemment où la poudre a subi un cycle thermique complet (montée en température – palier à une température T – retour à l'ambiante), les

<sup>19</sup> A. Léaustic, F. Babonneau & J. Livage, *Chem. Mater.* **1**, pp.240-247 et pp.248-252 (1989) « Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides Ti(OR)<sub>4</sub> (OR=O<sup>i</sup>Pr, OEt) modified by acetylacetonone »

diffractogrammes sont ici enregistrés en continu lors du chauffage du xérogel. Cette technique permet de mettre en évidence l'apparition de phases intermédiaires métastables même si elles surviennent sur une très faible plage de temps ou de températures.

On note sur la figure 2-14 la présence de pics caractéristiques du platine du fait de l'utilisation d'un ruban de platine constituant l'élément chauffant sur lequel est déposé le xérogel (voir conditions en Annexes).

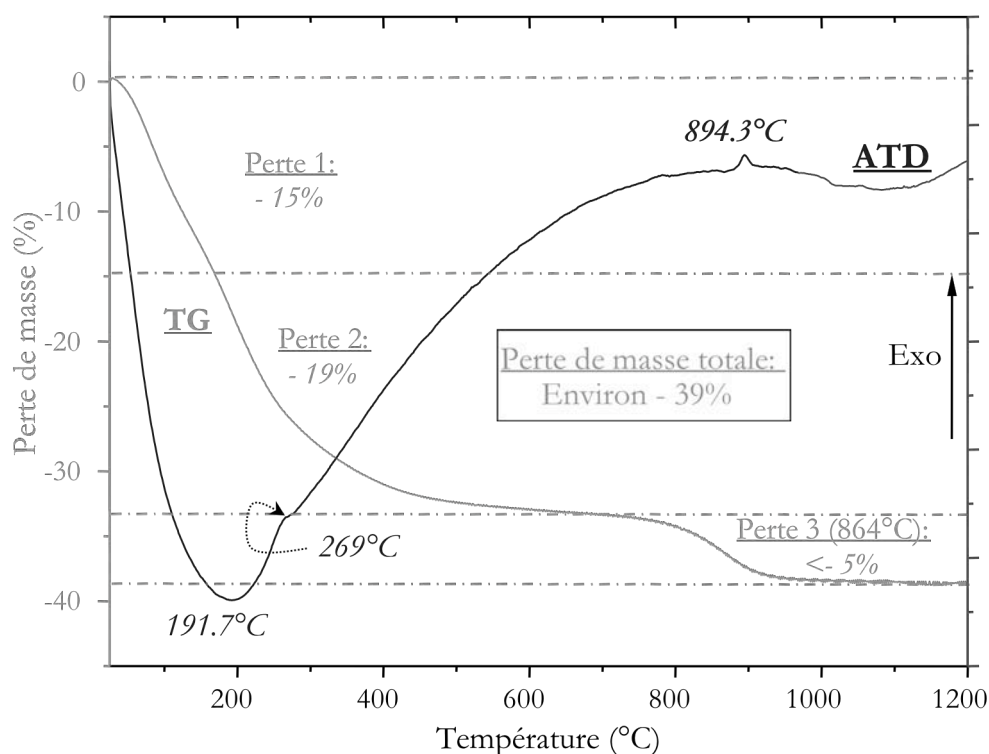


**Figure 2-14 :** Diffractogrammes X de poudres de YAG non dopées ( $R_c=0$ ) enregistrés *in situ*

Cette étude montre que le xérogel reste amorphe jusqu'à 850°C. À partir de 900°C, on note l'apparition des premiers pics de diffraction correspondant à la matrice YAG (fiche ASTM 33-0040). Le processus de cristallisation débute donc vers 900°C et l'on remarque deux pics de faibles intensités étrangers à la matrice YAG vers 44° et 49° ( $2\theta$ ). Ces pics sont présents dès 900°C et disparaissent au-delà de 1050°C. Ils correspondent à la phase  $YAlO_3$  hexagonale (YAP – fiche ASTM 16-0219) et n'apparaissent pas sur les diffractogrammes présentés au paragraphe B.1.1 (cf. figure 2-4 page 123), ce qui témoigne du caractère métastable de cette phase.

Le processus de cristallisation de cet échantillon a également été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée avec la spectroscopie infra-rouge (IR). Lors de l'ATG, un spectromètre infrarouge analyse les gaz émis. En étudiant l'évolution de l'intensité des principales bandes enregistrées en IR, il est alors possible de déterminer les cinétiques d'élimination des résidus organiques lors de la décomposition thermique du composé.

Le thermogramme enregistré à partir d'un xérogel non dopé est présenté à la figure 2-15 tandis que la figure 2-16 représente les cinétiques des gaz émis lors de cette calcination. On observe une perte de masse totale de l'ordre de -39%.



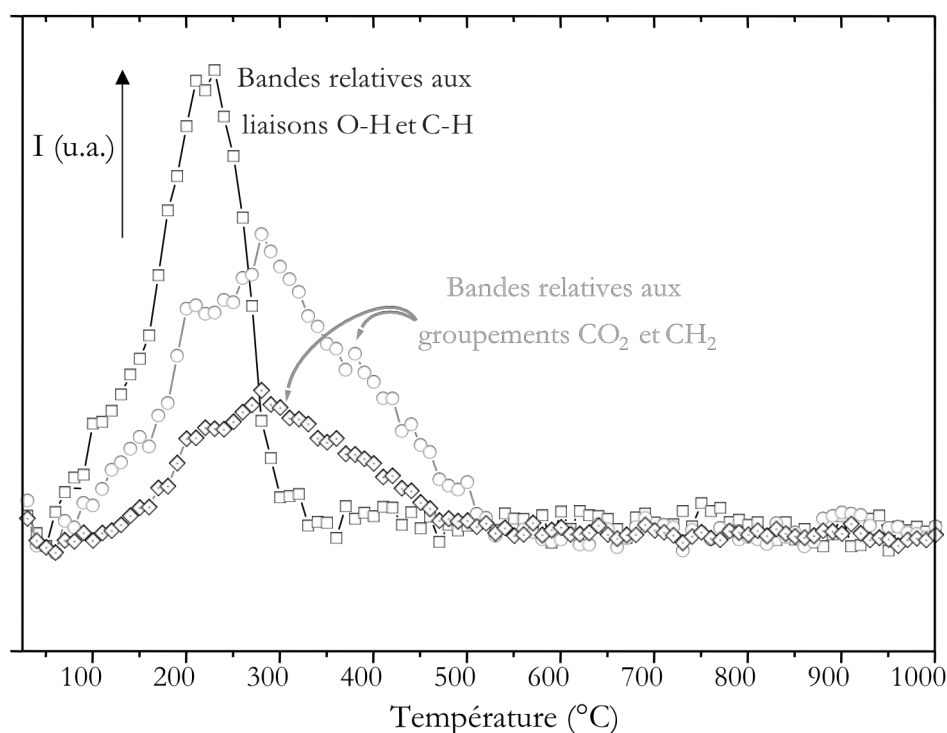
**Figure 2-15 :** Analyses thermogravimétrique (TG) et thermodifférentielle (ATD) enregistrées sur un xérogel de YAG non dopé non stabilisé élaboré par voie sol-gel

Cette perte de masse s'effectue en trois étapes. La première, entre 25°C et 200°C, correspond au départ des molécules d'eau adsorbées et des molécules d'alcool liées faiblement à la matrice (solvant résiduel), ce qui est concordant avec les résultats présentés sur la figure 2-16. Cette étape s'accompagne d'un large signal endothermique.

La principale perte de masse a lieu entre 200 et 600°C et est associée à un phénomène exothermique. Elle peut être attribuée à la pyrolyse des groupements alcoxo ainsi qu'à l'élimination des molécules d'alcool plus fortement liées à la matrice. Cette hypothèse est en accord avec les analyses IR (cf. figure 2-16) qui montrent que la majorité des groupements organiques sont éliminés avant 600°C.

Au-dessus de 600°C, seule une faible perte de masse se produit, attribuée à l'élimination des derniers groupements alcoxo, jusque là piégés dans la matrice. Cette perte n'a pas été observée sur la figure 2-16. Un pic exothermique étroit et de faible intensité apparaît à 894°C sur la courbe ATD,

indiquant le début de la cristallisation de la phase YAG<sup>20</sup>. Ces résultats sont en accord avec la température déterminée par la DRX en température. Remarquons que cette température est sensiblement différente de celle indiquée dans le paragraphe B.1.1 : cela s'explique par les cinétiques de traitement thermique qui sont différentes.



**Figure 2-16** : Cinétiques d'élimination des résidus organiques lors de l'ATG

Les analyses faites sur d'autres échantillons, dopés par l'ion  $Tb^{3+}$ , ont abouti à des résultats similaires avec, dans tous les cas, une perte de masse totale toujours comprise entre -35 et -40%, quelle que soit la concentration en ions terbium.

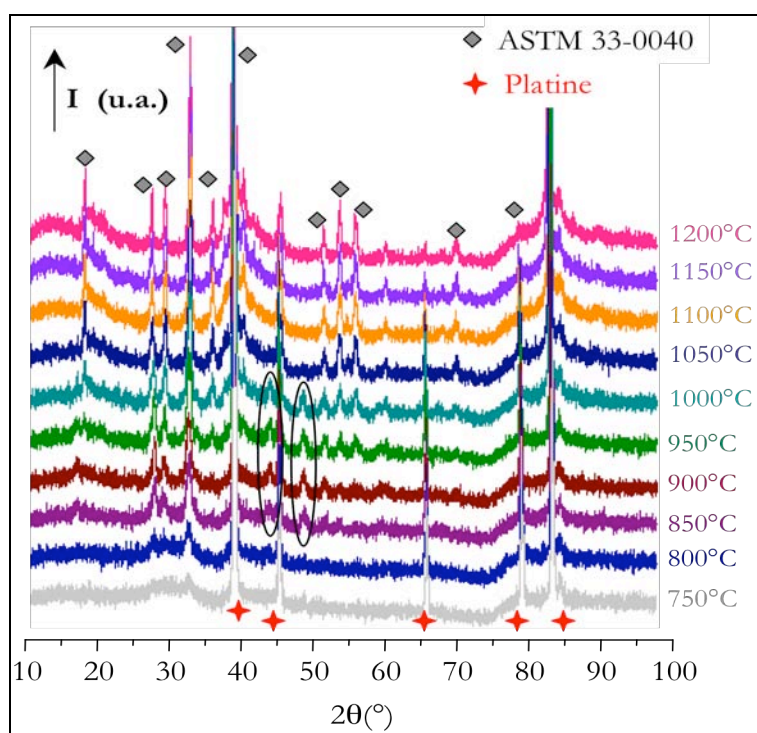
Le même type d'étude a été mené sur des échantillons modifiés par acétylacétone afin de déterminer quelle influence exerce cet agent chimique sur le processus de cristallisation de la matrice YAG. Les diffractogrammes X et le thermogramme enregistrés à partir d'un xérogel stabilisé ( $R_C=1$ ) sont présentés aux figure 2-17 et figure 2-18 respectivement.

L'étude par diffraction des rayons X montre que les pics de diffraction relatifs à la matrice YAG apparaissent dès 800°C, soit 100°C plus tôt que pour l'échantillon non modifié par l'acétylacétone. Comme pour ce dernier, on remarque la présence, entre 850°C et 1000°C, de deux pics correspondant à la phase  $YAlO_3$  hexagonale (YAH), situés à  $44^\circ$  et  $49^\circ$  ( $2\theta$ ). Ces pics n'apparaissent pas sur les

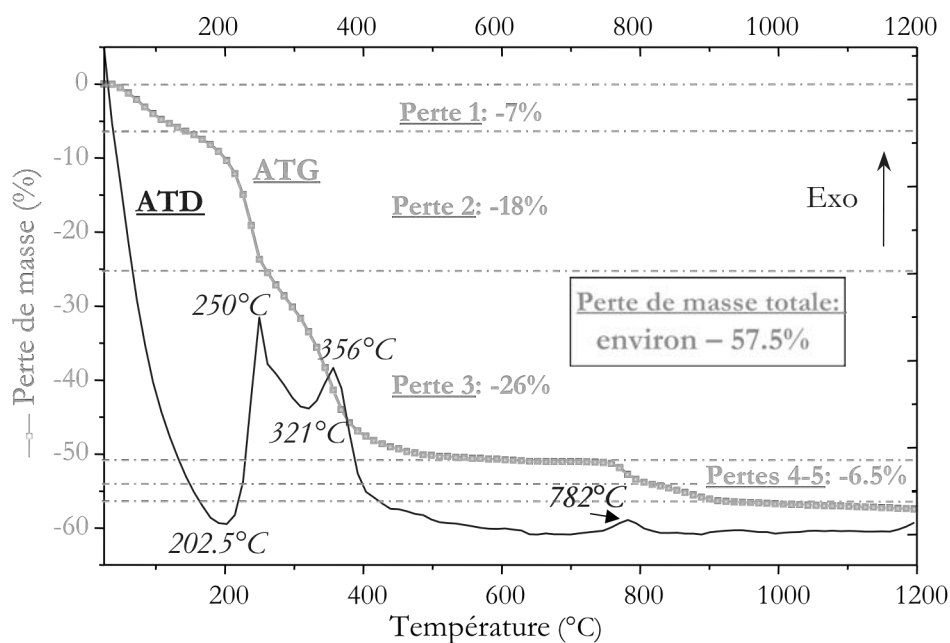
<sup>20</sup> M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer & V. Huch, *J. Mater. Chem.* **9**, pp.3069-3079 (1999) « Low temperature synthesis of nanocrystalline  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) and Ce-doped  $Y_3Al_5O_{12}$  via different sol-gel methods »



diffractogrammes des poudres ayant subi des traitements de recuit à ces mêmes températures (c'est-à-dire les xérogels calcinés pendant 4 heures à une température comprise entre 850°C et 1000°C) comme l'atteste la figure 2-12 (page 130).



**Figure 2-17** : Diffractogrammes X de poudres YAG non dopées modifiées ( $R_c=1$ ) enregistrés *in situ*



**Figure 2-18** : Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) enregistrées sur un xérogel de YAG non dopé stabilisé ( $R_c=1$ ) élaboré par voie sol-gel

Les analyses thermiques présentent, quant à elles, des profils très différents de ceux obtenus sur des échantillons non modifiés. En effet, on peut remarquer que la perte de masse totale est beaucoup plus importante quand la poudre contient de l'acétylacétone (près de -60%) et qu'elle s'effectue non pas en trois étapes mais en cinq. Cette augmentation de la perte de masse est due au fait que les groupements acac complexés au métal M (M=Y ou Al) sont plus lourds que les groupements isopropoxy qu'ils remplacent<sup>20</sup>.

Tout comme le xérogel non modifié, le xérogel stabilisé subit sa principale perte de masse entre 200 et 600°C (-44%) mais elle s'effectue en deux étapes (pertes 2 et 3) : nous avons émis l'hypothèse que les groupements isopropoxy et le solvant étaient éliminés avant les ligands acac et éventuellement l'acétylacétone libre (ce résultat sera précisé dans la suite de ce mémoire grâce à d'autres analyses). Cette étape s'accompagne de deux signaux exothermiques relativement intenses. Au-delà de 600°C, on observe une perte de masse similaire à celle du xérogel sans acacH mais elle se produit en deux stades, correspondant certainement à deux types de molécules organiques différentes piégées dans la matrice, à savoir les alcoxydes puis les groupements relatifs à l'acétylacétone (toujours selon l'hypothèse que les groupements isopropoxy sont pyrolysés en premier). Le pic exothermique correspondant au début de cristallisation de la matrice survient à 782°C, ce qui est conforme à l'étude par DRX : le début de cristallisation s'opère donc environ 100°C plus tôt pour l'échantillon stabilisé. Enfin, on peut remarquer que le dernier palier constaté en ATG débute autour de 900°C alors que celui observé pour l'échantillon non stabilisé (figure 2-15) commence à une température supérieure à 1000°C. Des résultats similaires ont été obtenus sur des poudres dopées par l'ion terbium.

L'acétylacétone semble donc favoriser l'organisation structurale de la phase YAG et elle autorise une évacuation des derniers résidus organiques à plus basse température comparativement aux matrices synthétisées sans acacH. Notons que des comportements de décomposition thermique aussi différents sont susceptibles de conduire à des morphologies caractéristiques. C'est ce que nous verrons dans la suite de ce mémoire.

### **En résumé :**

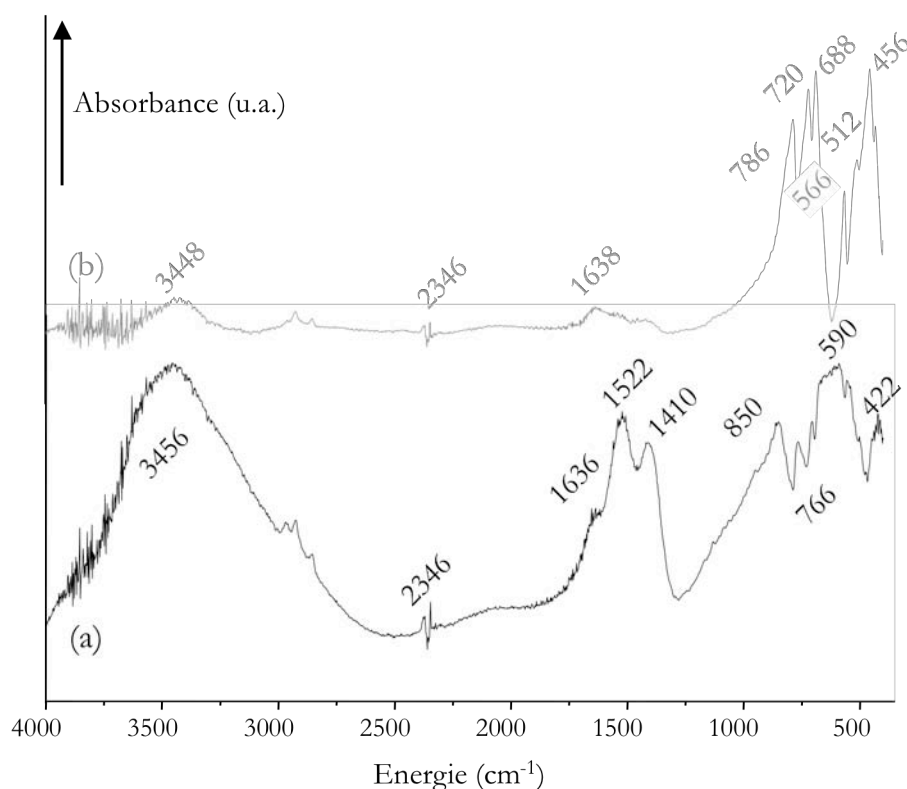
- L'étude par DRX en température a permis de mettre en évidence la présence de la phase YAH métastable durant le processus de cristallisation que les poudres soient stabilisées ou non avec l'acacH.
- La matrice modifiée par l'acétylacétone cristallise 100°C plus tôt que la matrice non modifiée : l'ajout de cet agent modificateur semble donc favoriser l'organisation structurale du YAG et le départ des résidus organiques.

Afin de mettre en évidence le départ des composés organiques au sein des matrices élaborées par le procédé sol-gel, les poudres calcinées à différentes températures analysées par DRX au paragraphe B.1.1 ont également été étudiées par spectroscopie infrarouge.

### B.1.3 Spectroscopie infrarouge (IR) et en réflexion totale atténuée (ATR)

#### B.1.3.a) Echantillons non stabilisés

Dans un premier temps, les analyses IR ont été effectuées sur des xérogels et sur les poudres non modifiées ( $R_c=0$ ) calcinées à 1100°C pendant 4h (voir figure 2-19).



**Figure 2-19 :** Spectres IR d'un xérogel non calciné (a) et d'une poudre calcinée 4h à 1100°C  
(b) (échantillons YAG non dopés)

Sur le spectre correspondant au xérogel, on observe les bandes caractéristiques des résidus organiques<sup>20,21</sup>. En effet, la large bande située entre 2600 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  est attribuable à la vibration des liaisons O-H et C-H des isopropoxydes et du solvant ainsi qu'aux liaisons –OH de l'eau ajoutée au cours de l'hydrolyse ou formée lors du processus de condensation. Les bandes comprises entre 1200 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des liaisons –CH<sub>3</sub> et –C-C de ces mêmes résidus organiques et l'on peut attribuer la bande située à 1636  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration de déformation  $\delta(\text{H-O-H})$  des molécules d'eau

<sup>21</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds 4<sup>th</sup> edition*, John Wiley & Sons, New York, 1986.

présentes. Le signal relatif aux vibrations des liaisons C-O est inclus dans la large bande qui s'étire jusqu'à  $1200\text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, les larges signaux observables entre  $400$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons M-O (M=Al ou Y) observées dans la matrice YAG<sup>2,20</sup>.

Après un traitement thermique de 4 heures à  $1100^{\circ}\text{C}$ , les bandes relatives aux fréquences de vibration des liaisons Y-O et Al-O au sein de la matrice YAG<sup>22,23</sup> apparaissent nettement entre  $400$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ . Parallèlement, les bandes relatives aux groupements organiques voient leur intensité diminuer très fortement ou disparaissent. La bande centrée à  $3448\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le signal à  $1638\text{ cm}^{-1}$  peuvent être liés à la présence d'eau adsorbée par l'échantillon. Toutefois, on remarque l'existence de bandes de très faible intensité autour de  $2950\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  attribuables à des liaisons C-H, C-C ou C-O ce qui s'expliquerait uniquement par la présence de groupements alcoxo ou carbonates piégés au sein de la matrice. Notons que le signal observé à  $2346\text{ cm}^{-1}$  dans les deux échantillons correspond au dioxyde de carbone de l'atmosphère.

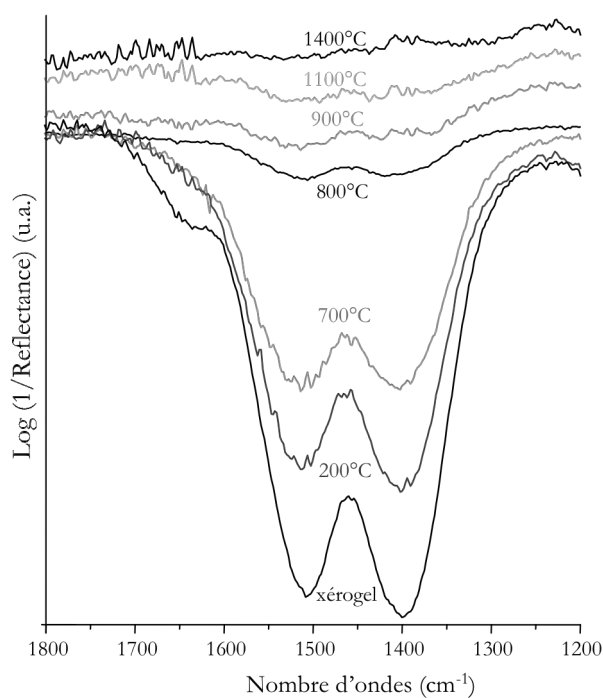
Pour compléter cette étude, nous avons analysé des poudres ayant subi des températures de recuit comprises entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $1400^{\circ}\text{C}$ . Les spectres enregistrés en réflexion totale atténuée pour les poudres de YAG non dopées correspondantes sont présentés à la figure 2-20 ( $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) et à la figure 2-21 ( $1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ).

L'intensité des bandes relatives aux résidus organiques diminue quand la température de calcination augmente et ces bandes disparaissent pour un traitement thermique supérieur à  $1100^{\circ}\text{C}$  (cf. figure 2-20). Parallèlement, les bandes caractéristiques des liaisons M-O (M=Y ou Al) commencent à apparaître pour une température de recuit supérieure ou égale à  $800^{\circ}\text{C}$  (voir la figure 2-21). Ces résultats sont en accord avec l'étude DRX présentée au paragraphe B.1.1 (voir page 123) où  $800^{\circ}\text{C}$  correspond à la température de cristallisation de la matrice YAG. Des résultats semblables ont été obtenus pour les poudres dopées avec les ions  $\text{Tb}^{3+}$  et/ou  $\text{Ce}^{3+}$ , quelle que soit leur concentration.

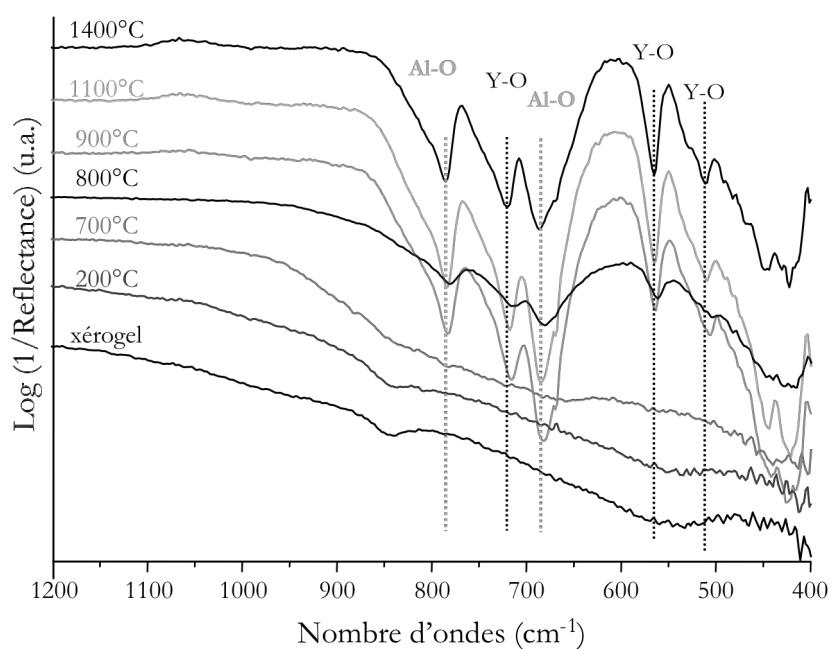
---

<sup>22</sup> P. Vaqueiro & M.A. Lopez-Quintela, *J. Mater. Chem.* **8**, pp.161-163 (1998) « Synthesis of yttrium aluminium garnet by the citrate gel process »

<sup>23</sup> A. M. Hofmeister & K. R. Campbell, *J. Appl. Phys.* **72**, pp.638-646 (1992) « Infrared spectroscopy of yttrium aluminum, yttrium gallium, and yttrium iron garnets »



**Figure 2-20** : Spectres ATR de poudres YAG non dopées calcinées à différentes températures

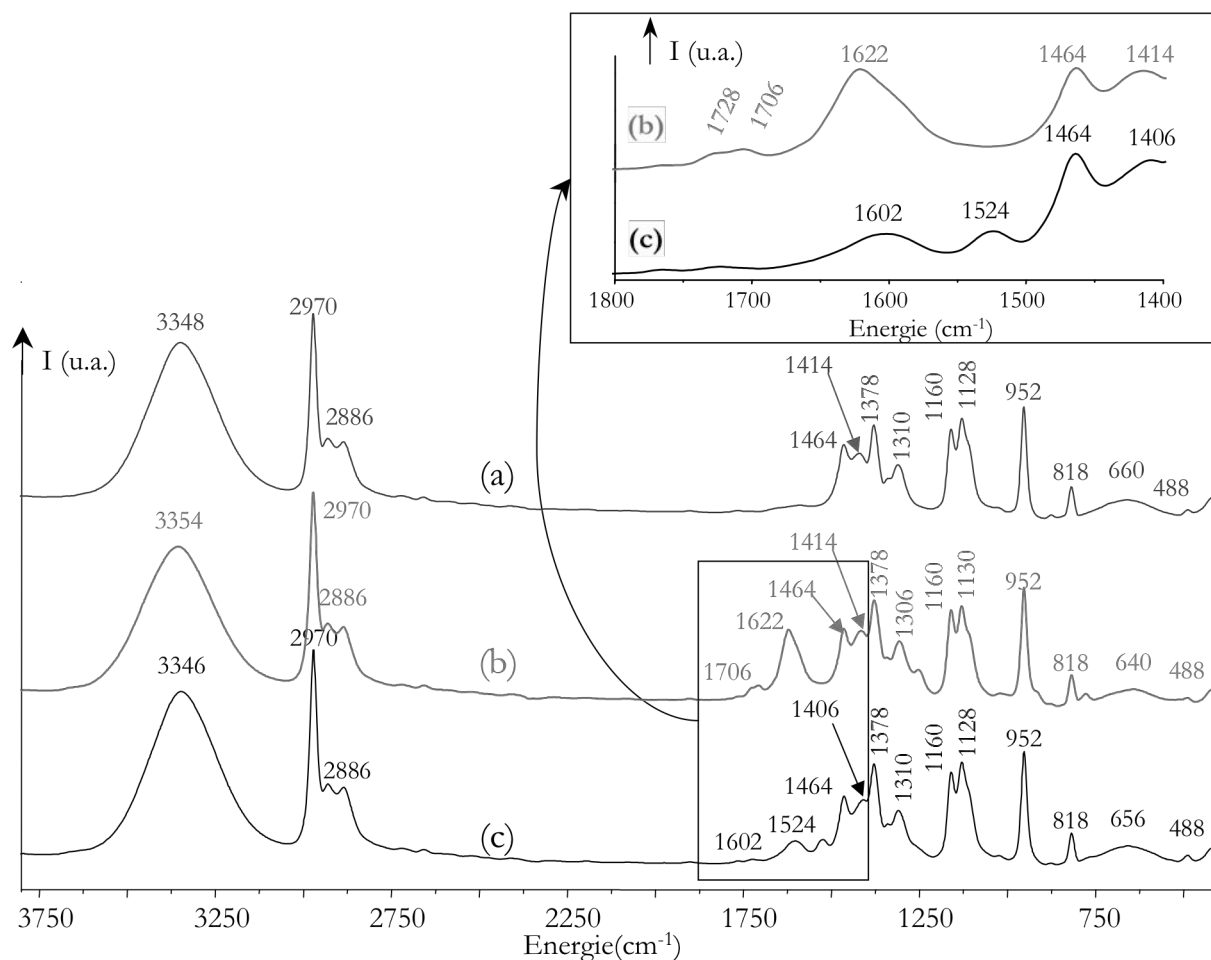


**Figure 2-21** : Spectres ATR de poudres YAG non dopées calcinées à différentes températures

#### B.1.3.b) Echantillons stabilisés avec acacH

D'autre part, des investigations similaires ont été menées sur des échantillons stabilisés par l'acétylacétone, tels que  $R_c=1$ . Afin de mettre en évidence la formation d'un pseudo-cycle par effet

chélatant au sein du milieu réactionnel, des sols ont été analysés. Les spectres obtenus sont présentés à la figure 2-22 et l'attribution des pics observés pour le sol stabilisé est résumée dans le tableau 2-6.



**Figure 2-22 :** Spectres IR de (a) l'isopropanol, (b) l'isopropanol mélangé à l'acacH et (c) un sol d'alcoxydes d'yttrium et d'aluminium (non dopé) mélangé à l'acacH ( $R_c=1$ )

Notons que le sol non stabilisé présente un spectre similaire à celui de l'isopropanol (résultats non exposés). Quelques différences sont observables entre le spectre lié au solvant et celui lié au solvant modifié par l'acacH où trois bandes apparaissent à 1622, 1706 et 1728  $\text{cm}^{-1}$  (figure 2-22(b)). Elles sont attribuables à l'acacH et plus particulièrement à sa fonction carbonyle conjuguée (vibrations d'élongation de  $\text{C}=\text{O}$  et de  $\text{C}=\text{CH}$ )<sup>24</sup>. Dans le sol stabilisé (figure 2-22(c)), les bandes situées à 1706 et 1728  $\text{cm}^{-1}$ , observées précédemment à la figure 2-22(b), disparaissent et aucune bande relative à la molécule d'acacH n'est discernable. Les bandes à 1602 et 1524  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être corrélées aux

<sup>24</sup> D.C. Bradley, R.C. Mehrotra & D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, Londres, 1978.

vibrations du groupement carbonyle chélaté et de la liaison C=C respectivement<sup>19,24,25</sup>. Le décalage de la bande caractéristique du carbonyle de 1622 à 1602  $\text{cm}^{-1}$  est dû à la formation de complexes entre le métal (Al ou Y) et l'acacH<sup>24,26</sup>.

Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution <sup>21</sup>
3346	$\nu(\text{O-H})$ : PrOH
2970	$\nu(\text{C-H})$ : PrOH, PrO, acac
2930	
2886	
1602	$\nu(\text{C=O})$ : acac lié
1524	$\nu(\text{C=C})$ : acac lié
1464	$\delta(\text{CH}_3)$ : PrOH, PrO, acac
1406	
1378	
1310	$\nu(\text{C-CH}_3)$ : PrOH, PrO, acac
1160	$\gamma_s(\text{CH}_3)$ : PrOH, PrO
1128	
952	$\nu(\text{C-O})$ : PrO
818	$\gamma_a(\text{CH}_3)$ : PrOH
656	$\gamma(\text{CH}_3\text{-CO-C})$ : acac

**Tableau 2-6 :** Positions et attributions des bandes d'absorption observées sur les spectres IR du sol modifié par l'acétylacétone ( $R_c=1$ )

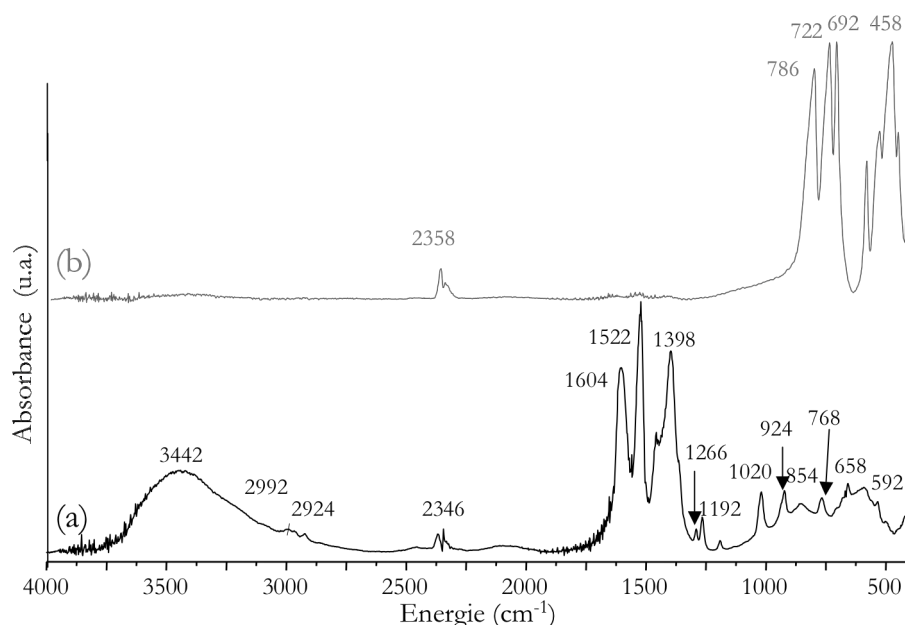
Les spectres IR enregistrés sur le xérogel issu d'un sol YAG :Tb(20%) stabilisé ( $R_c=1$ ) et la poudre correspondante calcinée à 1100°C pendant 4 heures sont présentés à la figure 2-23.

Le spectre correspondant au xérogel peut être divisé en deux parties : au-delà de 2000  $\text{cm}^{-1}$ , on retrouve les bandes caractéristiques des résidus organiques déjà observées pour le xérogel non modifié (figure 2-19(a)) tandis qu'entre 400 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ , de nombreuses bandes liées à la présence de groupements acac apparaissent.

Les positions des bandes du xérogel modifié et leurs attributions sont répertoriées dans le tableau 2-7. L'existence des vibrations intenses situées à 1522 et 1604  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de groupements acétylacétonato liés à des métaux<sup>24</sup>, indique que les ligands acac sont encore présents au sein du xérogel. On retrouve également les bandes larges localisées entre 400 et 850  $\text{cm}^{-1}$  relatives aux liaisons M-O (M=Y ou Al) déjà présentes dans le xérogel non modifié.

<sup>25</sup> F. Ribot, P. Toledano & C. Sanchez, *Chem. Mater.* **3**, pp.759-764 (1991) « Hydrolysis-condensation process of  $\beta$ -diketonates-modified cerium(IV) isopropoxide »

<sup>26</sup> S. Kureti & W. Weisweiler, *J. Non-Cryst. Solids* **303**, pp.253-261 (2002) « A novel sol-gel method for the synthesis of  $\gamma$ -aluminium oxide : development of the sol-gel transformation and characterization of the xerogel »



**Figure 2-23** : Spectres IR d'un xérogel non calciné (a) et d'une poudre calcinée 4h à 1100°C (b)  
(échantillons YAG non dopés modifiés par l'acétylacétone ( $R_c=1$ ))

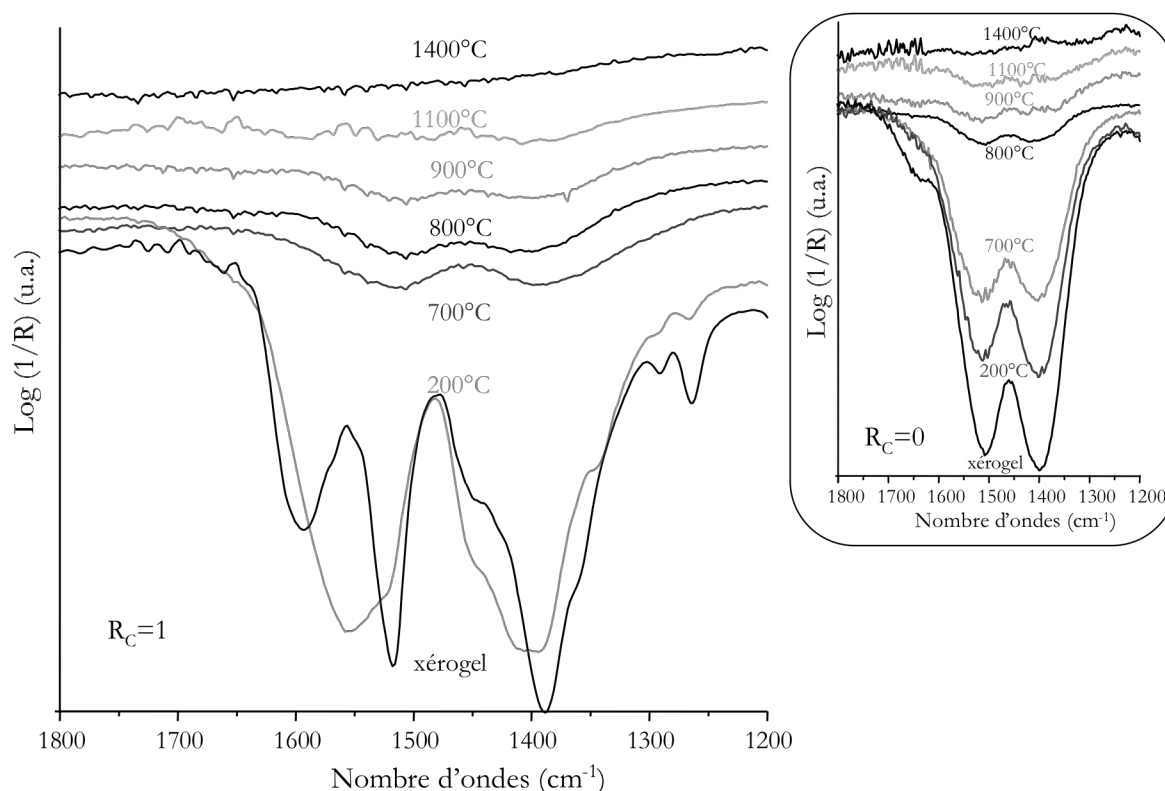
Après un traitement thermique de 4 heures à 1100°C, la poudre modifiée (figure 2-23(b)) présente un spectre IR similaire à celui de la poudre non modifiée (figure 2-19(b)). On note toutefois qu'ici les bandes de vibration de très faibles intensités situées autour de 2930 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  observées à la figure 2-19(b) (page 138) sont ici complètement éteintes.

Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution <sup>21</sup>
3442	$\nu(\text{O-H})$ : $\text{Pr}^i\text{OH}$ , $\text{H}_2\text{O}$
2992	$\nu(\text{C-H})$ : $\text{Pr}^i\text{OH}$ , $\text{Pr}^i\text{O}$ , acac
2924	
1604	$\nu(\text{C=O})$ : acac lié
1522	$\nu(\text{C=C})$ : acac lié
1398	$\delta(\text{CH}_3)$ : $\text{Pr}^i\text{OH}$ , $\text{Pr}^i\text{O}$ , acac
1266	$\nu(\text{C-CH}_3)$ : $\text{Pr}^i\text{OH}$ , $\text{Pr}^i\text{O}$ , acac
1192	$\delta(\text{C-H}) + \gamma_s(\text{CH}_3)$ : $\text{Pr}^i\text{OH}$ , $\text{Pr}^i\text{O}$
1020	$\nu(\text{C-O})$ : $\text{Pr}^i\text{OH}$ + $\nu(\text{CH}_3)$ : $\text{Pr}^i\text{OH}$ , $\text{Pr}^i\text{O}$ , acac
924	$\nu(\text{C-CH}_3) + (\text{C-C})$ : $\text{Pr}^i\text{OH}$ , $\text{Pr}^i\text{O}$ , acac
854	$\gamma(\text{C-H})$ : acac
768	$\nu(\text{C-O})$ : $\text{Pr}^i\text{O}$
658	$\nu(\text{M-O}) + (\text{C-CH-}) + \gamma(\text{CH}_3\text{CO-C})$ (acac)
592	$\nu(\text{M-O})$

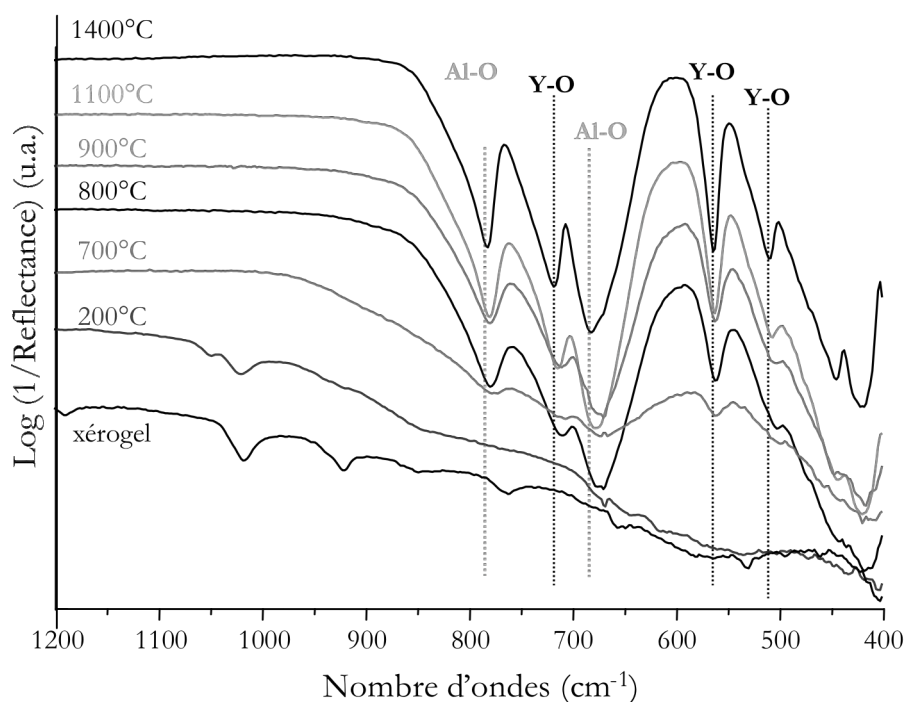
**Tableau 2-7** : Positions et attributions des bandes d'absorption observées sur le spectre IR relatif à un xérogel modifié par l'acétylacétone ( $R_c=1$ )



L'évolution des bandes de vibration observées entre 1800 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1200 et 400  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la température de calcination est présentée figure 2-24 et figure 2-25 respectivement.



**Figure 2-24 :** Spectres ATR des poudres de YAG non dopées stabilisées ( $R_c=1$ ) calcinées à différentes températures ; les spectres obtenus pour les poudres non stabilisées ( $R_c=0$ ) sont rappelés en encart.



**Figure 2-25 :** Spectres ATR de poudres YAG non dopées stabilisées ( $R_c=1$ ) calcinées à différentes températures

On constate que les bandes caractéristiques des groupements acac, notamment la double bande située à 1520 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  disparaissent après un traitement de 4h à 200°C pour laisser place aux bandes caractéristiques des groupements isopropoxy (on retrouve notamment une bande unique et large à 1550  $\text{cm}^{-1}$ ). Cette observation va à l'encontre de l'hypothèse que nous avons formulé suite aux analyses thermiques (voir page 136) : il semble donc que les groupements acac soient pyrolysés avant les groupements isopropoxy. Après un traitement à 700°C, l'intensité des bandes relatives à ces résidus organiques a beaucoup diminué, contrairement à l'échantillon non modifié par l'acacH (voir figure 2-20 ou encart de la figure 2-25). L'ajout d'acac semble donc favoriser l'élimination des résidus organiques.

D'autre part, les bandes caractéristiques des liaisons M-O (M=Al ou Y) au sein de la matrice YAG commencent à se dessiner dès 700°C et sont bien distinctes après un traitement à 800°C, soit 100°C plus bas qu'en l'absence du modificateur chimique. Ces résultats sont en parfait accord avec les études menées en diffraction des rayons X et en ATD/TG.

**En résumé :**

- L'élimination, lors du traitement thermique, des résidus organiques liés au solvant, aux groupements isopropoxy et éventuellement à l'acacH a été mise en évidence par spectroscopie ATR. Ce départ est plus rapide pour les échantillons stabilisés avec acacH pour lesquels la cristallisation s'opère 100°C plus tôt (voir DRX).
- À partir d'une température de recuit de 800°C, les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons M-O (M=Al ou Y) au sein de la matrice YAG non modifiée se dessinent, ce qui est concordant avec l'étude par DRX. Pour les matrices synthétisées avec de l'acacH ( $R_c=1$ ), ces bandes sont discernables dès 700°C.
- L'analyse par spectroscopie IR des échantillons modifiés, en particulier des sols, a permis de prouver la formation de complexe par effet chélatant entre les ligands acac et l'yttrium ou l'aluminium.
- Cette étude a également permis de montrer que ce sont les groupements acac qui sont pyrolysés en premier (avant les groupements isopropoxy).

L'analyse structurale des poudres élaborées par le procédé sol-gel a été complétée par une étude en spectroscopie Raman.

### B.1.4 Spectroscopie de diffusion Raman

Plusieurs études par spectroscopie de diffusion Raman ont été réalisées sur la matrice YAG<sup>27,28,29</sup>, généralement sous forme de monocristaux dopés Yb, pour essayer de séparer les sous-niveaux électroniques Stark de l'Yb<sup>3+</sup> des raies vibroniques de la matrice. Toutefois, les spectres obtenus sont souvent différents et leur interprétation reste ambiguë. Dans le cadre de ce travail de thèse, cette technique a été principalement utilisée de façon qualitative et nous n'avons pas cherché à attribuer les pics observés à des modes vibroniques de la matrice YAG. De plus, étant données les interférences engendrées par la fluorescence des ions Tb<sup>3+</sup> ou Ce<sup>3+</sup> durant l'enregistrement des spectres, la majorité des échantillons étudiés ont été des poudres non dopées.

Les spectres de diffusion Raman enregistrés pour des poudres de YAG non dopées non modifiées ( $R_c=0$ ) et pour les poudres correspondantes modifiées par l'acétylacétone ( $R_c=1$ ) sont rassemblés aux figure 2-26 et figure 2-27 respectivement. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec Damien Boyer (LMI).

Les échantillons amorphes non modifiés tels que le xérogel (cf. figure 2-26) ont été difficiles à analyser, donnant lieu à des spectres dont le rapport signal sur bruit est faible. On peut tout de même remarquer la présence de plusieurs bandes de très faibles intensités entre 800 et 1000 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une bande plus intense centrée à 1092 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont caractéristiques des groupements isopropoxydes (liaisons C-O et C-C)<sup>30,31</sup> et persistent après un traitement à 200°C<sup>32</sup> (spectre non présenté ici). Après un traitement thermique à 600°C pendant 4 heures, ces bandes semblent avoir disparu, mais on distingue de nouveau la bande située à 1092 cm<sup>-1</sup> après une calcination à 700°C. Cela peut s'expliquer par la très forte intensité des bandes situées à 1327 et 1600 cm<sup>-1</sup> dans l'échantillon calciné à 600°C : elles « écrasent » les autres signaux. Ces bandes témoignent de la présence de carbone

---

<sup>27</sup> Y.F. Chen, P.K. Lim, S.J. Lim, Y.J. Yang, L.J. Hu & coll., *J. Raman Spectrosc.* **34**, pp.882-885 (2003) « Raman scattering investigation of Yb : YAG crystals grown by the Czochralski method »

<sup>28</sup> A.A. Kaminskii, H.J. Eichler, K. Ueda, S.N. Bagaev, G.M.A. Gad & coll., *Phys. Stat. Sol. (a)* **181**, pp.R19-R20 (2000) « Stimulated Raman Scattering in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Single Crystal »

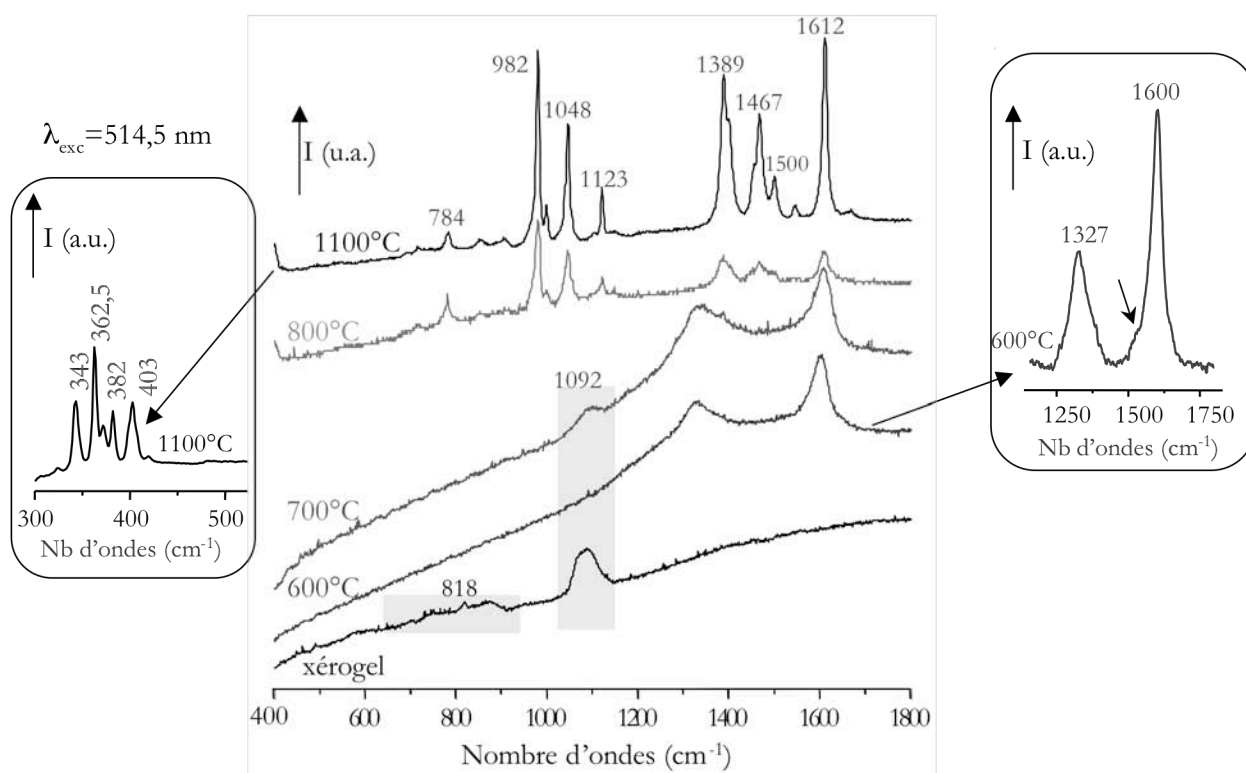
<sup>29</sup> E. Cañibano Crespo, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard, Lyon I, soutenue publiquement le 2 juillet 2004.

<sup>30</sup> C. Resini, T. Montanari, G. Busca, J.-M. Jehng & I.E. Wachs, *Catal. Today* **99**, pp.105-114 (2005) « Comparison of alcohol and alkane oxidative dehydrogenation reactions over supported vanadium oxide catalyst : in situ infrared, Raman and UV-vis spectroscopic studies of surface alkoxide intermediates and of their surface chemistry »

<sup>31</sup> C.A. Doyle, T.J. Vickers, C.K. Mann & J.G. Dorsey, *J. Chromatogr. A* **779**, pp.91-112 (1997) « Characterization of liquid chromatographic stationary phases by Raman spectroscopy – Effect of ligand type »

<sup>32</sup> A. Potdevin, G. Chadeyron, D. Boyer & R. Mahiou, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **39**, pp.275-284 (2006) « Influence of a chelating agent on optical and morphological properties of YAG :Tb<sup>3+</sup> phosphors prepared by the sol-gel process »

graphitique au sein de la matrice<sup>33</sup> : le mode tangentiel G (ou mode  $E_{2g}$ ) est représenté par le pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  tandis que la bande à  $1327\text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'épaule du pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondent au désordre induit du graphite<sup>34</sup>. Ces signaux sont encore présents dans l'échantillon calciné à  $700^\circ\text{C}$  tandis qu'à partir d'une température de recuit de  $800^\circ\text{C}$ , les bandes caractéristiques de la matrice YAG apparaissent<sup>27,28,35</sup>.



**Figure 2-26** : Spectres Raman de poudres de YAG non dopées ( $R_c=0$ ) calcinées à différentes températures pendant 4 heures

Rappelons que la matrice YAG appartient au groupe d'espace  $Ia\bar{3}d$  ( $O_h^{10}$ ) (voir paragraphe Chapitre 1 :C.1.2). Les ions  $Al^{3+}$  occupent deux types de sites cristallographiques avec des coordinences différentes (polyèdres  $AlO_4$  ou  $AlO_6$ ) tandis que les cations  $Y^{3+}$  appartiennent uniquement à des polyèdres dodécaédriques<sup>27,28</sup>. Sur le spectre correspondant à la poudre calcinée à  $1100^\circ\text{C}$  (cf. figure 2-26), les bandes situées entre  $300$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux mouvements translationnels et rotationnels du réseau ainsi qu'aux modes  $\nu_3$  des polyèdres  $AlO_4$  tandis que celles observées entre  $700$

<sup>33</sup> I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon* **43**, pp.3124-3131 (2005) « Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid »

<sup>34</sup> M. Dubois, *Thèse de doctorat*, Université Henri Poincaré, Nancy I, soutenue publiquement le 15 janvier 1999.

<sup>35</sup> H. Qiu, P. Yang, J. Dong, P. Deng, J. Xu & W. Chen, *Mater. Lett.* **55**, pp.1-7 (2002) « The influence of Yb concentration on laser crystal Yb:YAG »

et  $850\text{ cm}^{-1}$  (bandes de faibles intensités) peuvent être attribuées aux modes  $\nu_1$  et  $\nu_4$  des polyèdres  $\text{AlO}_4$ <sup>27</sup>. Les polyèdres  $\text{AlO}_6$ , quant à eux, ne semblent pas produire de raies vibroniques visibles en spectroscopie Raman<sup>36</sup>. L'attribution exacte des pics situés entre  $982$  et  $1123\text{ cm}^{-1}$  n'est pas connue mais on peut émettre l'hypothèse qu'ils correspondent aux modes vibrationnels des liaisons Y-O, en s'appuyant sur le fait qu'ils apparaissent dans des spectres Raman enregistrés sur des oxydes d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>37</sup>.

Les bandes intenses observées dans la région  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas expliquées toutefois nous supposons qu'elles sont reliées à un phénomène de luminescence associée à une impureté présente dans nos matrices et introduite par un réactif de départ utilisé lors de la synthèse. Le spectromètre Raman que nous avons utilisé ne nous permettant pas de travailler avec une autre longueur d'onde d'excitation que celle employée ici ( $\lambda_{\text{exc}}=514,5\text{ nm}$ ), cette hypothèse n'a pu être vérifiée pour l'instant.

Comparons cette évolution avec celle des échantillons stabilisés ( $R_c=1$ ) présentée à la figure 2-27.

Précisons tout d'abord que les échantillons amorphes stabilisés ont fourni des spectres dont le rapport signal/bruit est bien meilleur que celui obtenu pour les échantillons non stabilisés. Le profil spectral du xérogel modifié (figure 2-27) est très différent et beaucoup plus riche en informations que celui du xérogel non modifié (figure 2-26). On observe un grand nombre de bandes relatives aux résidus organiques ; la majorité de ces bandes peut être attribuée aux ligands acac liés au métal M ( $M=\text{Al}$  ou  $\text{Y}$ )<sup>38,39</sup>. De plus, l'absence d'un signal autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la liaison  $\text{C}=\text{O}$  des cétones, la présence de la bande à  $1270\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le décalage de la bande relative aux vibrations des liaisons C-C de  $1092$  (voir la figure 2-26) à  $1028\text{ cm}^{-1}$  démontrent la présence de la forme énolique de l'acacH<sup>21</sup> et mettent en évidence sa complexation avec l'alcoxyde métallique par effet chélatant<sup>31</sup>.

Tout comme pour l'échantillon non stabilisé, la poudre stabilisée calcinée à  $600^\circ\text{C}$  conduit à un spectre Raman où seules sont présentes les bandes liées au carbone graphitique. Toutefois, en présence d'acétylacétone (figure 2-27), un traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$  suffit à faire disparaître ces bandes et conduit à l'apparition des pics caractéristiques de la phase YAG. On retrouve alors des spectres similaires à ceux obtenus pour les échantillons non modifiés cristallisés (à savoir les poudres calcinées à  $800$  et  $1100^\circ\text{C}$  – voir figure 2-26).

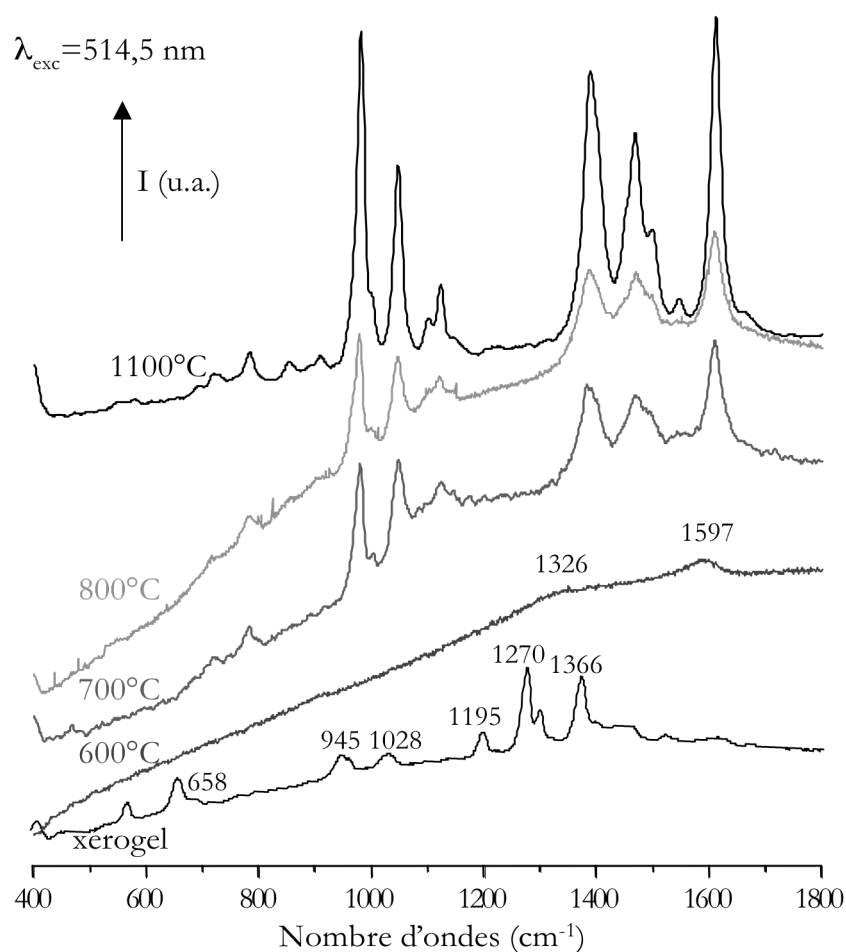
---

<sup>36</sup> B.A. Kolesov & C.A. Geiger, *Phys. Chem. Miner.* **25**, pp.142-151 (1998) « Raman spectra of silicate garnets »

<sup>37</sup> J.C. Panitz, *J. Raman. Spectrosc.* **30**, pp.1035-1042 (1999) « Characterization of ytterbium-yttrium mixed oxides using Raman spectroscopy and X-ray powder diffraction »

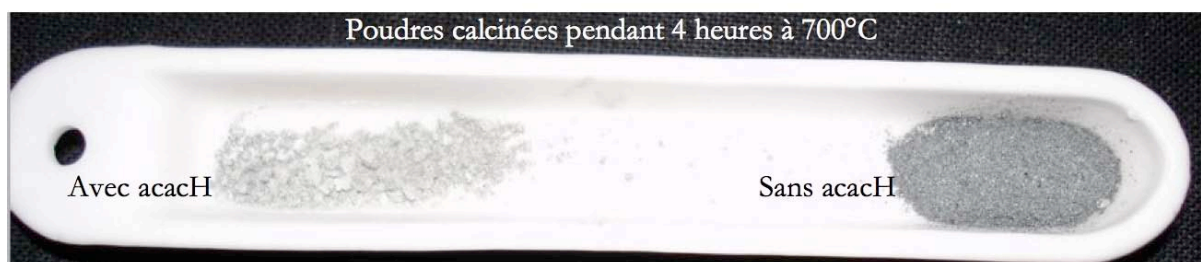
<sup>38</sup> M. Zahedi-Tabrizi, F. Tayyari, Z. Moosavi-Tekyeh, A. Jalali & S. Faramarz Tayyari, *Spectrochim. Acta A* **65**, pp.387-396 (2006) « Structure and vibrational assignment of the enol form of 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione »

<sup>39</sup> M.J. Percy, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, L. Spiccia & B.O. West, *J. Mater. Chem.* **9**, pp.499-505 (1999) « The influence of  $\beta$ -diketones on the induction times for hydrolysis of zirconium(IV)alkoxides »



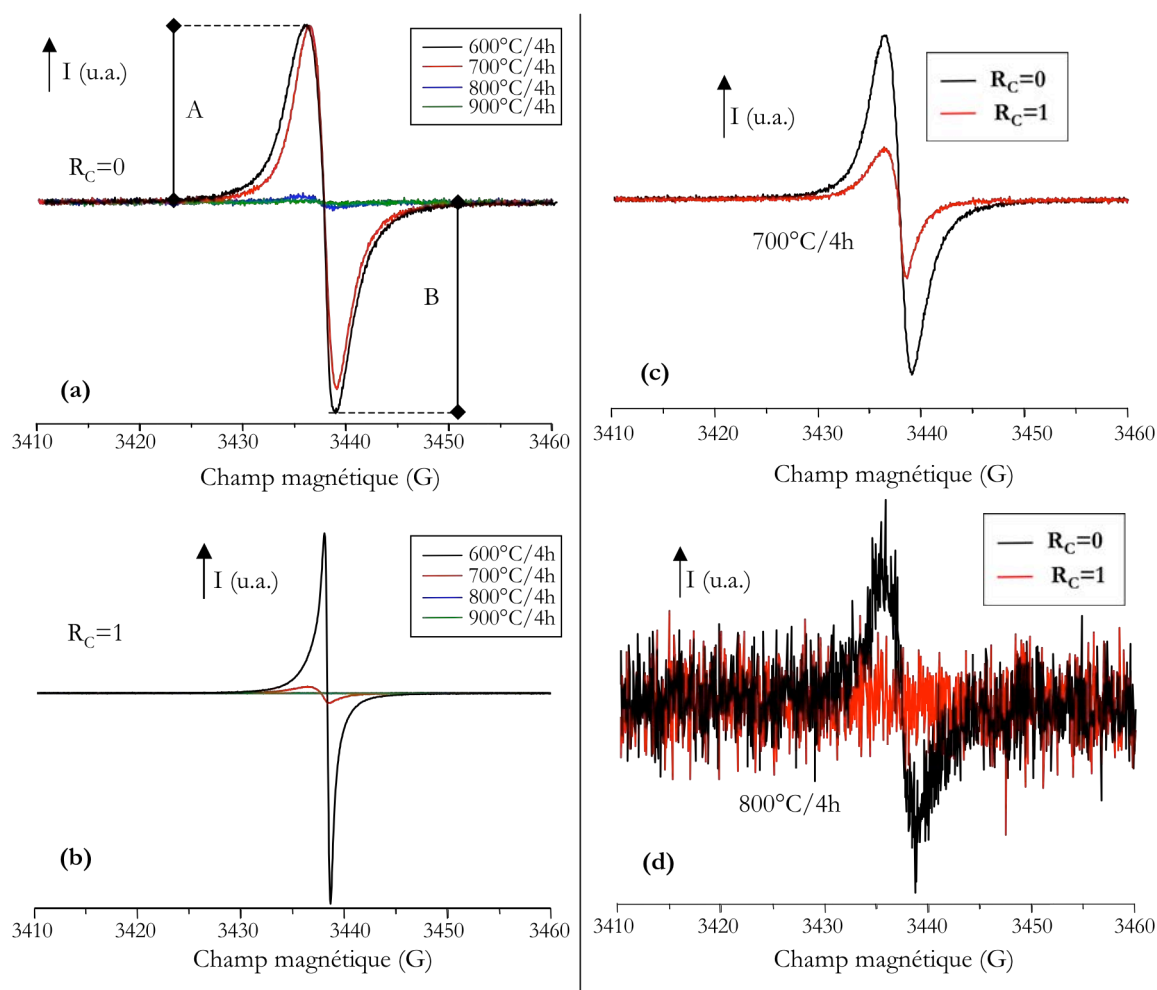
**Figure 2-27** : Spectres Raman de poudres de YAG non dopées ( $R_c=1$ ) calcinées à différentes températures pendant 4 heures

Bien que nous n'ayons pas décelé par spectroscopie Raman la présence de carbone au sein de l'échantillon stabilisé calciné à 700°C, sa couleur grise (voir figure 2-28) nous permet de penser qu'il contient encore des résidus carbonés. Il en est de même pour l'échantillon non stabilisé calciné à 800°C. Rappelons également qu'à ces températures de traitement thermique, l'analyse IR a montré (voir figure 2-20 et figure 2-24) la présence de bandes de faibles intensités attribuables à des groupements alcoxo piégés dans la matrice.



**Figure 2-28** : Photographie des poudres de YAG non dopées calcinées à 700°C pendant 4 heures

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des analyses par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) qui est une technique beaucoup plus sensible que la spectroscopie Raman. Elle détecte les substances paramagnétiques (porteurs de spin) telles que les radicaux libres formés lors de la pyrolyse de matériaux organiques<sup>34</sup>. Ces analyses vont donc permettre de savoir si nos échantillons recèlent du carbone ou non (mise en évidence des liaisons pendantes du carbone) à ces températures relativement élevées. Les résultats de ces analyses, menées en collaboration avec Marc Dubois du LMI, sont présentés à la figure 2-29.



**Figure 2-29** : Evolution des spectres RPE de poudres de YAG non dopées (a) non stabilisées et (b) stabilisées par l'acacH en fonction de la température de recuit ; comparaison des spectres RPE des poudres calcinées à (c) 700°C et (d) 800°C pendant 4 heures

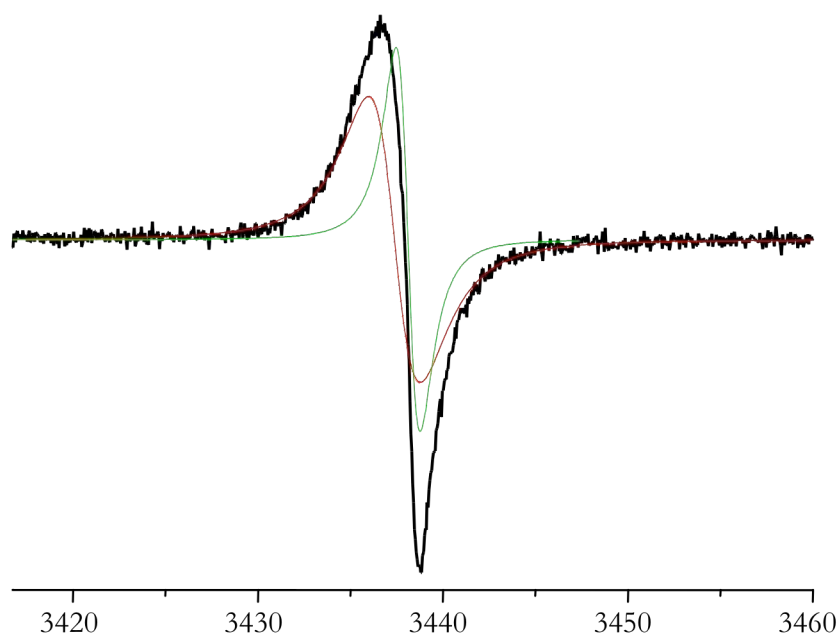
L'évolution des spectres RPE en fonction de la température de recuit (figure 2-29(a) et (b)) montre qu'au-delà d'une température de recuit de 800°C, aucun signal n'est enregistré. La disparition du signal met en évidence, qu'à cette température, le carbone graphitique a été éliminé quel que soit l'échantillon. Les échantillons non stabilisés (figure 2-29(a)) présentent des signaux dont la largeur pic à pic ( $\Delta H_{pp}$ )

évolue peu en fonction de la température de calcination (voir tableau 2-8) tandis que les échantillons stabilisés (figure 2-29(b)) sont caractérisés par un signal asymétrique ( $A/B < 1$ ) dont la largeur  $\Delta H_{pp}$  augmente quand la température de recuit s'élève.

Paramètre	$R_c=0$			$R_c=1$		
	600°C/4h	700°C/4h	800°C/4h	600°C/4h	700°C/4h	800°C/4h
$\Delta H_{pp}$ (G)	2,9	2,7	3,5	0,6	1,3	2,8
A/B	0,8	0,9	1,0	0,8	0,7	
$N_s/N_0$	1	0,75	non calculé	1,2	0,22	
Facteur de Landé g	$2,0036 \pm 0,0005$					

**Tableau 2-8** : Caractéristiques des spectres RPE des poudres YAG non dopées non stabilisées ( $R_c=0$ ) et stabilisées avec l'acétylacétone ( $R_c=1$ ) calcinées à différentes températures

On peut noter que le spectre RPE enregistré pour l'échantillon stabilisé calciné à 600°C pendant 4 heures (figure 2-29(b)) est totalement différent de celui enregistré pour son « homologue » non stabilisé : il est beaucoup plus fin et asymétrique. Il semble donc que ces échantillons présentent des radicaux libres de natures différentes. D'autre part, le caractère asymétrique du signal correspondant à l'échantillon stabilisé ( $R_c=1$ ) calciné à 700°C pendant 4h (voir figure 2-29(c)) ainsi que son profil spectral montrent que l'on a deux contributions distinctes (voir déconvolution à la figure 2-30), c'est-à-dire deux types de radicaux libres, ce qui peut s'expliquer par la présence des groupements acac en surface des alcoxydes.



**Figure 2-30** : Spectre RPE de la poudre stabilisée ( $R_c=1$ ) calcinée à 700°C et déconvolution correspondante



En effet, on peut émettre l'hypothèse que le signal très fin observé à 600°C pour l'échantillon stabilisé (voir figure 2-29(b)) correspond aux groupements acac liés aux alcoxydes tandis qu'à 700°C, la seconde composante, relative à la pyrolyse des groupements alcoxo s'y ajoute. Cette hypothèse est confortée par les valeurs des largeurs  $\Delta H_{pp1}$  (2,8 G proche de la largeur observée dans les échantillons non stabilisés) et  $\Delta H_{pp2}$  (1,3 G) reportées dans le tableau 2-8.

Ces résultats sont en accord avec les analyses thermiques et les spectres IR présentés aux figure 2-18 et figure 2-24 respectivement. Conformément aux observations faites en IR, la pyrolyse qui s'opère en premier semble être celle des groupements acac et non celle des groupements alcoxo.

La comparaison des spectres enregistrés sur les poudres traitées à 700°C (figure 2-29(c)) fournit des résultats cohérents avec la spectroscopie Raman et l'aspect des poudres (voir figure 2-28) puisque l'on observe un signal beaucoup moins intense pour l'échantillon stabilisé avec l'acacH, ce qui traduit une forte diminution du nombre de porteurs de spin et donc du carbone. Après une calcination à 800°C, seule la poudre non modifiée par l'acacH contient encore du carbone et ce en très faible quantité (voir figure 2-29 (d)). Les résidus carbonés semblent donc disparaître :

- soit entre 700 et 800°C pour les poudres modifiées ( $R_c=1$ )
- soit au-delà de 800°C pour les poudres non modifiées ( $R_c=0$ ).

L'évolution du nombre de spins relatif en fonction de la température de traitement thermique confirme cette hypothèse. Cette donnée est présentée au tableau 2-8 et est calculée selon la formule :

$$\frac{N_s}{N_0} = \left( \frac{S}{S_0} \right) \times \left( \frac{1}{\left( \frac{B_0}{B} \right)} \right)^2 \times \left( \frac{G_0}{G} \right)$$

Surface de l'intégrale
Fenêtre spectrale
Gain

↓
↓
↓

↑
↑
↑

Rapport des nombres de spins

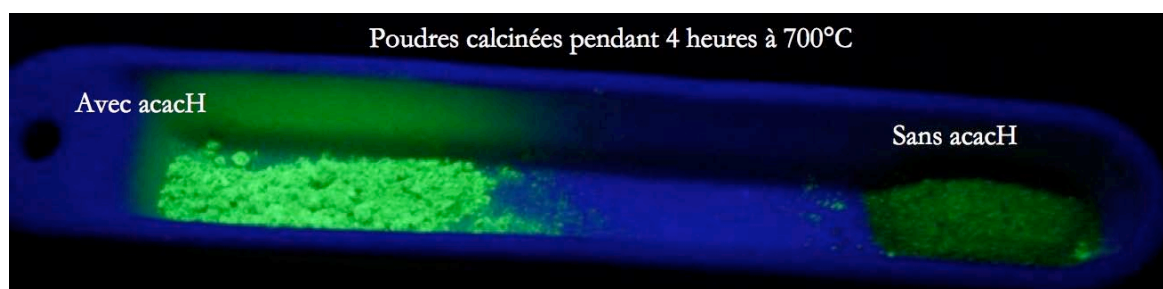
avec  $N_s$  : nombre de spins de l'échantillon et  $N_0$  : nombre de spins de la référence ; ici la référence est

l'échantillon non stabilisé calciné à 600°C

Après un traitement à 600°C, le nombre de spins relatif est plus important pour l'échantillon stabilisé (voir tableau 2-8) ce qui peut s'expliquer par la présence des groupements acac. Après un traitement à 700°C, on observe la situation inverse ; le nombre de spins relatif a été divisé par un

facteur proche de 6 pour l'échantillon stabilisé contre un facteur 4/3 pour les échantillons non stabilisés. Le carbone est donc plus facilement éliminé en présence d'acacH.

L'ensemble de ces analyses (Raman+ RPE) nous montrent qu'il reste encore des résidus organiques au sein de la matrice après un traitement thermique à une température supérieure à 600°C. Cela permet d'expliquer la/les perte(s) de masse finale(s) observée(s) lors des analyses thermiques (voir figure 2-15 et figure 2-18). L'ajout d'acétylacétone lors de la synthèse permet la pyrolyse et le départ des résidus carbonés à une température de calcination comprise entre 700 et 800°C soit 100°C plus bas qu'en l'absence de ce modificateur. Ce phénomène peut s'avérer intéressant si l'on doit travailler avec des poudres calcinées à des températures comprises entre 600 et 800°C puisqu'une poudre grise conduit à des propriétés de luminescence médiocres. Prenons l'exemple des poudres calcinées à 700°C et photographiées à la figure 2-28 (sans excitation) ; sous excitation UV à 254 nm (figure 2-31), la poudre synthétisée sans acétylacétone produit une fluorescence beaucoup moins intense que celle élaborée avec l'acétylacétone. Il est clair que, dans ce cas, l'ajout d'un modificateur chimique tel que l'acacH présente un intérêt.



**Figure 2-31** : Poudres YAG :Tb(20%) calcinées 4h à 700°C sous excitation à 254 nm

**En résumé :**

- À partir d'une température de recuit de 800°C, les bandes de vibration caractéristiques de la matrice YAG apparaissent sur le spectre Raman de la poudre non modifiée tandis que pour la poudre modifiée avec acacH elles sont observées dès 700°C. Ces résultats sont concordants avec les études réalisées par DRX et par spectroscopie IR.
- La présence de carbone pyrolytique dans les poudres calcinées à 600 et 700°C a été mise en évidence par spectroscopie Raman et confirmée par spectroscopie RPE. Pour un même traitement thermique, la quantité de carbone pyrolytique est nettement inférieure dans le cas des poudres élaborées en présence d'acacH. Les échantillons traités à 800°C (pour  $R_c=1$ ) et 900°C (pour  $R_c=0$ ) sont exempts de ce carbone.
- Ces études ont confirmé que l'ajout d'acacH au cours de la synthèse conduit à l'apparition de la phase YAG à une température de recuit 100°C inférieure à celle requise en l'absence de ce modificateur. Elles ont également montré que la présence de cet agent permet une élimination plus précoce du carbone pyrolytique.

Après avoir étudié l'organisation structurale de la matrice, nous nous sommes intéressés aux environnements locaux des ions métalliques en utilisant la résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'aluminium et l'absorption des rayons X (EXAFS-XANES).

### **B.1.5 Résonance magnétique nucléaire de l'aluminium (RMN $^{27}\text{Al}$ )**

Du fait de la grande sensibilité du déplacement chimique enregistré en RMN  $^{27}\text{Al}$  à l'angle magique (MAS) au nombre de coordination de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ <sup>40</sup>, cette technique est de plus en plus utilisée afin d'identifier les différentes coordinences des centres aluminium dans les matrices aluminates parmi lesquelles le YAG<sup>20,41,42,43</sup>. Comme nous l'avons vu au cours du Chapitre 1, l'ion aluminium occupe à la fois des sites tétraédriques et octaédriques au sein de la matrice YAG, ce qui doit conduire à la présence, sur le spectre RMN  $^{27}\text{Al}$  de la phase YAG cristallisée, de deux signaux correspondant aux

<sup>40</sup> R. Dupree, M.H. Lewis & M.E. Smith, *J. Appl. Cryst.* **21**, pp.109-116 (1988) « Structural Characterization of Ceramic Phases with High-Resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR »

<sup>41</sup> K.J.D. MacKenzie & T. Kemmitt, *Thermochim. Acta* **325**, pp.13-18 (1999) « Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid-state MAS NMR- II. Yttrium-aluminium garnet,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  »

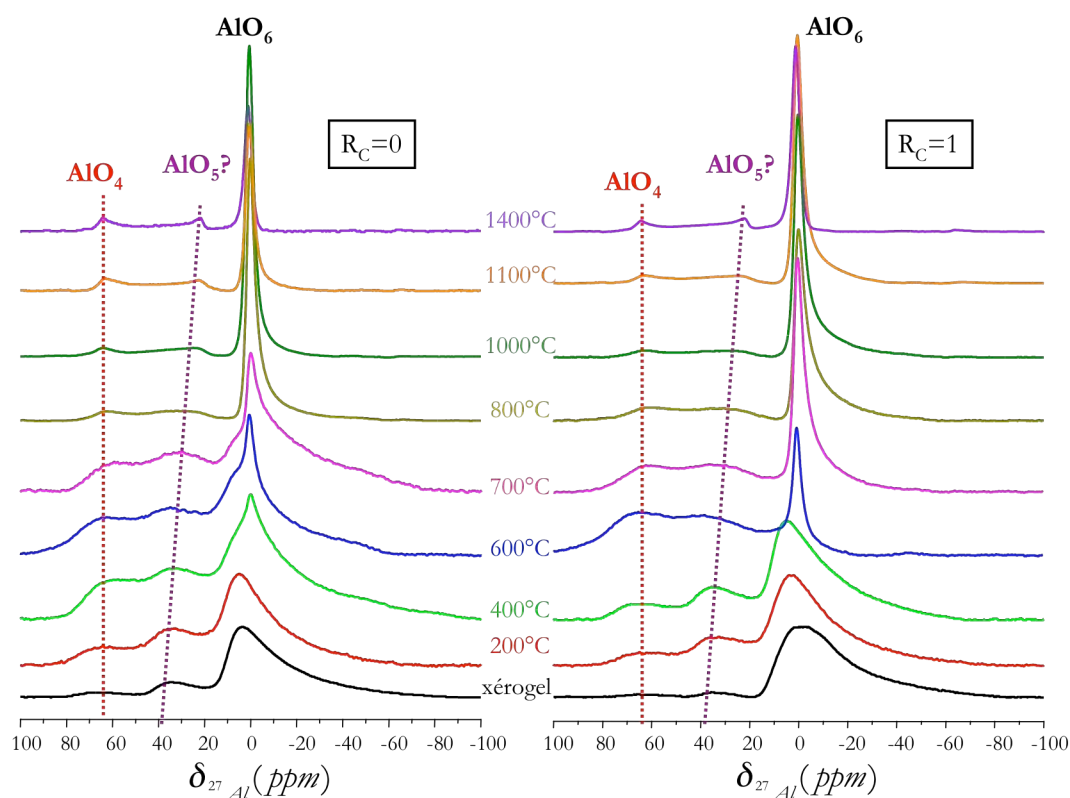
<sup>42</sup> P. Florian, M. Gervais, A. Douy, D. Massiot & J.-P. Coutures, *J. Phys. Chem.* **105**, pp.379-391 (2001) « A Multi-nuclear Multiple-Field Nuclear Magnetic Resonance Study of the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  Phase Diagram »

<sup>43</sup> T. Harazono, E. Yokota, H. Uchida & T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, pp.2797-2805 (1998) «  $^{89}\text{-Y}$  Static and -MAS NMR, and  $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR in Green Phosphor Tb-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and luminous Characteristics »

polyèdres  $\text{AlO}_4$  (+50 – +80 ppm) et  $\text{AlO}_6$  (-10 – +20 ppm)<sup>44</sup>. En fait, les spectres observés dans la littérature présentent généralement un pic vers 0 ppm attribué aux polyèdres  $\text{AlO}_6$  et un signal large, déconvolué en deux bandes, centré sur 60 ppm<sup>41-42</sup>.

Afin d'étudier l'environnement local de l'aluminium au sein de la matrice amorphe et cristallisée ainsi que l'influence de l'acétylacétone sur cet environnement, les spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  de poudres de YAG non dopées calcinées à différentes températures ont été enregistrés pour  $R_C=0$  et  $R_C=1$ , en collaboration avec Fabrice Leroux du LMI. Ils sont présentés à la figure 2-32.

Les xérogels présentent des spectres comparables : une bande large et intense autour de -2,5 ppm ( $R_C=1$ ) ou +2,5 ppm ( $R_C=0$ ) correspondant aux polyèdres  $\text{AlO}_6$  ainsi que deux signaux de faibles intensités situés vers +35 et +65 ppm, attribuables aux polyèdres  $\text{AlO}_5$  et  $\text{AlO}_4$  respectivement<sup>41,44</sup>. On peut également émettre l'hypothèse que la bande centrée à +35 ppm est liée à des polyèdres  $\text{AlO}_4$  distordus du fait de la présence de défauts oxygène au sein de la matrice<sup>41,45</sup>.



**Figure 2-32 :** Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  de poudres de YAG non dopées calcinées à différentes températures

<sup>44</sup> G. Engelhardt & D. Michel, *High Resolution Solid-State NMR silicates and zeolites*, John Wiley and Sons, Chichester, 1987.

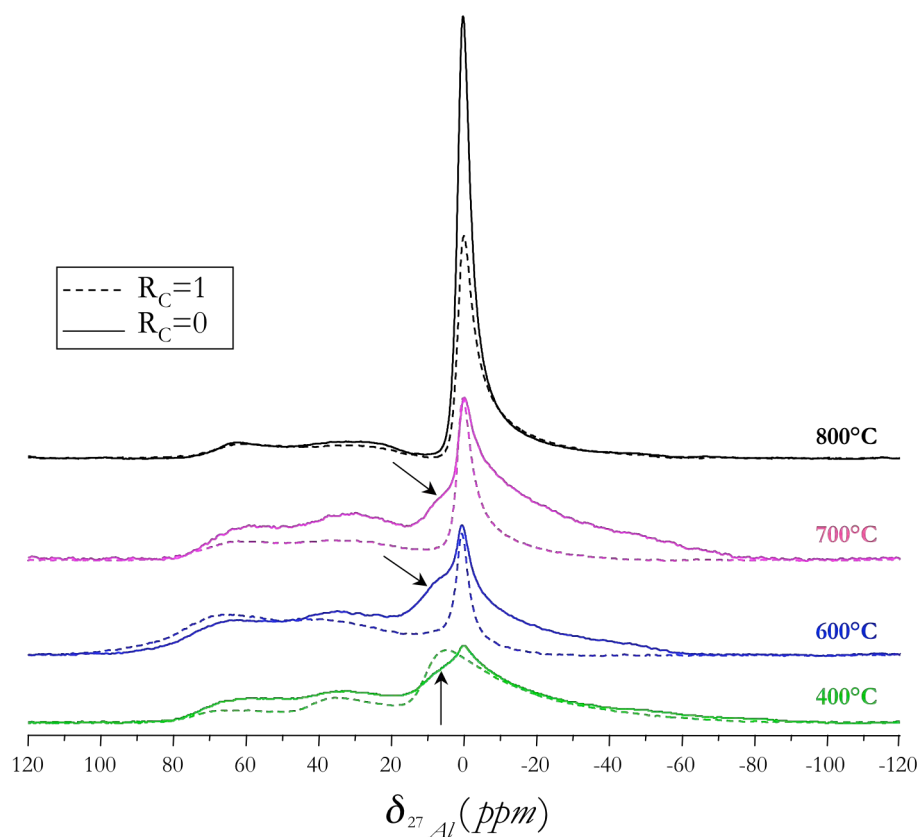
<sup>45</sup> W.-S. Jung, S.-K. Ahn & D.-C. Kim, *J. Mater. Chem.* 8, pp.1869-1873 (1998) «  $^{27}\text{Al}$  Magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the conversion of basic dicarboxylate aluminium( III ) complexes to alumina and aluminium nitride »

Quand la température de recuit augmente, on observe une modification des profils spectraux. Pour des températures de recuit comprises entre 400 et 800°C, on peut voir l'influence du protocole de synthèse sur l'environnement local de l'aluminium : les échantillons stabilisés présentent des spectres très différents de ceux obtenus sur les poudres non stabilisées calcinées à la même température.

Au-delà de 800°C, les deux types d'échantillons présentent les mêmes profils spectraux, on peut donc penser que les environnements locaux des ions aluminium y sont similaires. Ces profils n'évoluent que très peu entre 800°C et 1400°C. Le signal lié aux polyèdres octaédriques s'affine autour de +0,5 ppm et il devient plus intense, ce qui est caractéristique de la phase YAG cristallisée<sup>20,41</sup>. On retrouve les deux autres bandes, situées à environ +60 – +65 ppm et +20 – +25 ppm. Cette dernière est donc liée, non pas à des polyèdres  $\text{AlO}_5$  mais bien à des polyèdres  $\text{AlO}_4$  distordus puisqu'elle ne disparaît pas quand la phase YAG est cristallisée, contrairement à ce qu'avaient observé Veith et ses collaborateurs<sup>20</sup> quand ils avaient comparé un xérogel et une poudre de YAG cristallisée. Le profil spectral correspondant à la phase YAG cristallisée apparaît donc dès 800°C pour l'échantillon non stabilisé, ce qui est en bon accord avec les précédentes analyses (DRX, ATR, Raman...).

Revenons sur la plage de températures 400-800°C, qui nous paraît être la plus intéressante pour étudier l'influence de l'acétylacétone sur l'environnement local des ions  $\text{Al}^{3+}$ . Les spectres des deux types d'échantillons ont été superposés à la figure 2-33 afin de faciliter leur comparaison.

Dès 400°C, on voit se dessiner un épaulement sur la gauche du signal relatif aux polyèdres octaédriques  $\text{AlO}_6$ , et ce uniquement pour les échantillons non stabilisés. Cet épaulement (marqué par une flèche sur la figure 2-33) traduit sans doute l'apparition d'un second environnement octaédrique pour les ions  $\text{Al}^{3+}$ . Il disparaît quand la température de recuit atteint 800°C, c'est-à-dire quand la matrice YAG cristallise. Les échantillons stabilisés présentent, quant à eux, des spectres RMN proches de ceux obtenus pour la phase YAG bien cristallisée dès 600°C, ce qui semble indiquer une organisation locale à l'image de celle du matériau final. Le pic correspondant aux polyèdres  $\text{AlO}_6$  commence à s'affiner dès 600°C et sa forme n'évolue plus à partir de 700°C, démontrant la cristallisation de l'oxyde. Ceci confirme les résultats décrits aux paragraphes précédents, à savoir que la phase YAG cristallise environ 100°C plus tôt quand la synthèse implique un taux d'acacH tel que  $R_c=1$ .



**Figure 2-33 :** Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  de poudres de YAG non dopées modifiées ( $R_C=1$ ) ou non modifiées ( $R_C=0$ ) par l'acétylacétone et calcinées à différentes températures

#### En résumé :

- Cette étude par RMN  $^{27}\text{Al}$  a permis de mettre en évidence l'influence du protocole de synthèse sur l'environnement local des ions  $\text{Al}^{3+}$  au sein des précurseurs du YAG.
- L'environnement local des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans le matériau final semble indépendant du protocole de synthèse. On observe un environnement octaédrique puis deux environnements tétraédriques : dans les polyèdres  $\text{AlO}_4$  « réguliers » et dans les polyèdres  $\text{AlO}_4$  distordus.
- Pour les matériaux non stabilisés ( $R_C=0$ ) calcinés entre 400 et 700°C, l'existence d'un second environnement octaédrique a été démontrée.

#### **B.1.6 Etude morphologique**

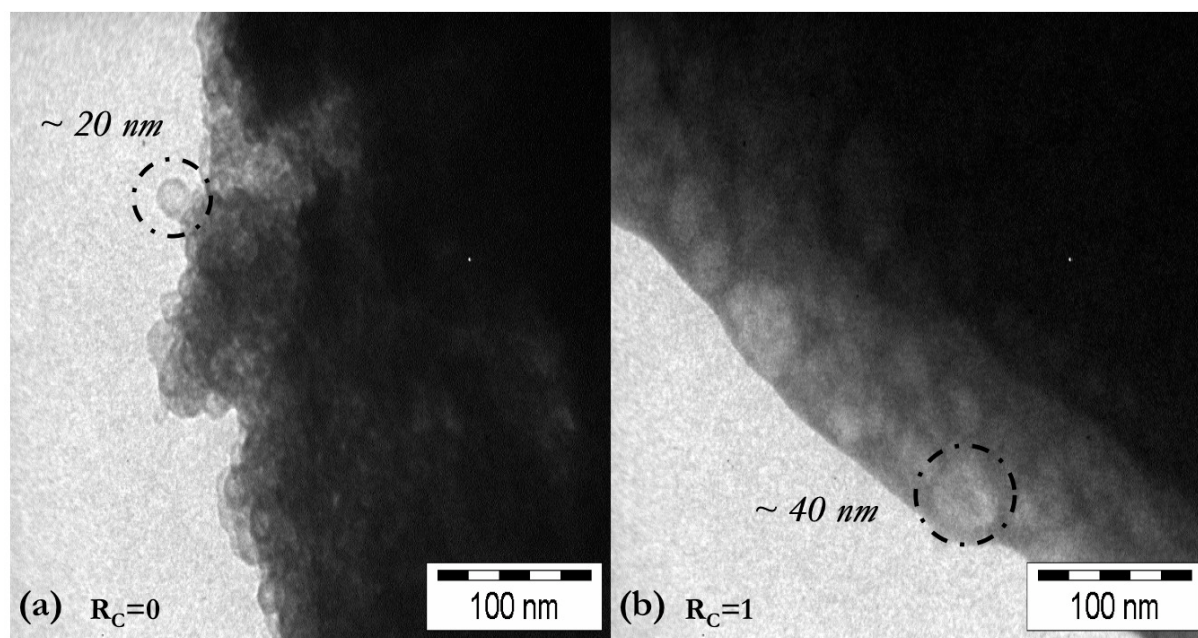
Afin de suivre l'évolution morphologique de la matrice tout au long de la synthèse, les propriétés morphologiques des différents intermédiaires (sols, xérogels et poudres amorphes) ainsi que du matériau final cristallisé ont été étudiées par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Dans le but de mettre en évidence l'influence du

protocole de synthèse sur la morphologie des différents échantillons, les analyses ont été menées sur des sols, poudres xérogels et poudres cristallisées stabilisées avec l'acétylacétone ( $R_C=1$ ) et non stabilisées ( $R_C=0$ ).

Les clichés de MET ont été réalisés à l'ancien Département de Physique des Matériaux (Lyon, Université Claude Bernard) avec l'aide d'Olivier Marty tandis que les clichés MEB ont été effectués au pôle de transfert de technologie Casimir Technologies (Aubière) avec l'aide d'Anne-Marie Gélinaud.

#### B.1.6.a) Etude des sols

La figure 2-34 représente des clichés de MET réalisés à partir d'échantillons sols YAG :Tb(5%) avec un agrandissement de 23000X. Ils correspondent en fait à un état intermédiaire entre sol et gel du fait de la technique d'échantillonnage (le sol est déposé sur une grille ce qui accélère le processus de gélification). On peut observer au sein de l'échantillon non stabilisé (figure 2-34(a)) des particules sphériques agglomérées de diamètres proches de 20 nm. L'agglomération importante des particules suggère un état de gélification relativement avancé. L'échantillon stabilisé (figure 2-34(b)) présente, quant à lui, des nanoparticules moins bien définies dont le diamètre avoisine 40 nm. Dans ce cas, les particules sont plus dispersées que dans le cas de l'échantillon non stabilisé ; le processus de gélification semble donc être moins avancé dans cet échantillon.



**Figure 2-34** : Clichés de MET réalisés à partir d'échantillons sols YAG :Tb(5%) (a) non stabilisé et (b) stabilisé avec actylacétone avec un grossissement x 23000

Pour compléter l'étude sur l'état sol, des mesures de zétamétrie ont été réalisées sur des échantillons non stabilisés et stabilisés avec l'acacH. La taille des colloïdes présents dans les deux types de sols a été déterminée à 25°C. La taille moyenne des colloïdes en suspension au sein du sol stabilisé est de l'ordre de 12 nm tandis qu'un sol non stabilisé présente des colloïdes dont la taille moyenne a été évaluée à 100 nm environ. En apparence, ces valeurs sont en désaccord avec celles déterminées à partir des clichés MET. Toutefois, ces différences peuvent s'expliquer :

- Dans le cas du sol stabilisé, la zétamétrie fournit une valeur inférieure à celle observée sur les clichés MET (figure 2-34(b)) car cette dernière concerne un état intermédiaire entre sol et gel au sein duquel la polymérisation a déjà commencé.
- Dans le cas du sol non stabilisé, la valeur déterminée par zétamétrie est bien plus importante que celle déterminée par MET (figure 2-34(a)) car elle prend en compte non pas des particules isolées mais des agglomérats, le sol non stabilisé conduisant rapidement à la formation d'un gel polymérisé.

Enfin, la zétamétrie nous a également permis de mieux comprendre le mode de fonctionnement de l'acacH et le type de modifications chimique que son utilisation engendrait. En effet, grâce à la détermination du potentiel  $\zeta$ , cette technique permet d'évaluer la stabilité des suspensions colloïdales telles que les sols. La valeur du potentiel  $\zeta$  décrit la force de la barrière énergétique (voir en Annexes) qui empêche les processus de coagulation ou d'agglomération des particules<sup>46</sup> : plus cette valeur est élevée, plus la répulsion électrostatique entre les particules est forte. En général, la flocculation des particules apparaît quand le potentiel  $\zeta$  est proche du point isoélectrique ( $\zeta=0$  mV) et l'on peut caractériser une solution colloïdale instable par une valeur absolue du potentiel  $\zeta$  inférieure à 20 mV<sup>47</sup>. De plus, notons que cette grandeur est très sensible au pH de la solution et dépend des groupes moléculaires présents à la surface des colloïdes, et plus particulièrement de leur charge<sup>48</sup>.

La variation du potentiel  $\zeta$  en fonction de la température a été étudiée pour les deux types de sols. Il en résulte qu'un sol non modifié ( $R_c=0$ ) est caractérisé par un potentiel  $\zeta$  positif généralement compris entre 0 et 20 mV tandis qu'un sol modifié ( $R_c=1$ ) présente un potentiel  $\zeta$  négatif compris entre -30 et -20 mV. L'ajout d'acétylacétone au cours de la synthèse entraîne donc une modification du signe et de la valeur absolue du potentiel  $\zeta$  : l'augmentation de cette dernière traduit une stabilisation de la

---

<sup>46</sup> E.J.W. Verwey & T.G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, New York, 1948.

<sup>47</sup> S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec & J. -M. Haussonne, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, pp.1017-1021 (1999) « Oxide slurries stability and powders dispersion : optimization with zeta potential and rheological measurements »

<sup>48</sup> T. Jesionowski, *Colloids Surf. A* **222**, pp.87-94 (2003) « Influence of aminosilane surface modification and dyes adsorption on zeta potential of spherical silica particles formed in emulsion system »



solution colloïdale. De plus, le potentiel  $\zeta$  étant relié aux charges de surface des colloïdes, ces résultats confirment que les groupements acac se situent en dehors du réseau d'oxydes et restent en surface des particules, comme l'ont rapporté Chatry et ses collaborateurs<sup>49</sup> ou encore Ribot *et al.*<sup>25</sup>. On peut facilement expliquer le changement de signe observé pour le potentiel  $\zeta$  en se basant sur le modèle des charges partielles décrit par Sanchez *et al.*<sup>50</sup> pour lequel les groupements acac et isopropoxy présentent des charges partielles de signes opposés.

Ces analyses nous permettent de mieux comprendre le mode de fonctionnement du modificateur chimique. D'une part, en restant en surface des particules, il ralentit les processus d'hydrolyse-condensation par gêne stérique. D'autre part, il a été démontré<sup>50</sup> que, lorsqu'un agent chélatant est lié à un ion métallique, plus la charge partielle est négative, plus la liaison entre eux est forte. Par conséquent, les liaisons acac-métal sont plus fortes que les liaisons isopropoxy-métal et sont donc beaucoup moins sensibles à l'hydrolyse que ces dernières. Ceci résulte en un ralentissement du processus d'hydrolyse et en une polymérisation anisotrope du réseau.

#### B.1.6.b) Etude des poudres

La morphologie des poudres a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Des échantillons YAG :Tb(20%) calcinés à différentes températures et présentant des taux de complexation  $R_c$  égaux à 0 ou 1 ont été analysés. Les clichés MEB seront présentés en fonction de la température de recuit, en comparant à chaque figure l'échantillon modifié avec l'acacH ( $R_c=1$ ) et l'échantillon non modifié ( $R_c=0$ ) afin de mettre en évidence l'influence du modificateur chimique sur l'aspect nanostructural de nos composés. Notons que nous avons préférentiellement étudié des échantillons dopés puisque l'influence de la morphologie des luminophores sur leurs propriétés optiques est bien connue.

Les clichés relatifs aux xérogels (poudres amorphes non calcinées) enregistrés à très fort grossissement (X 250000) sont présentés à la figure 2-35.

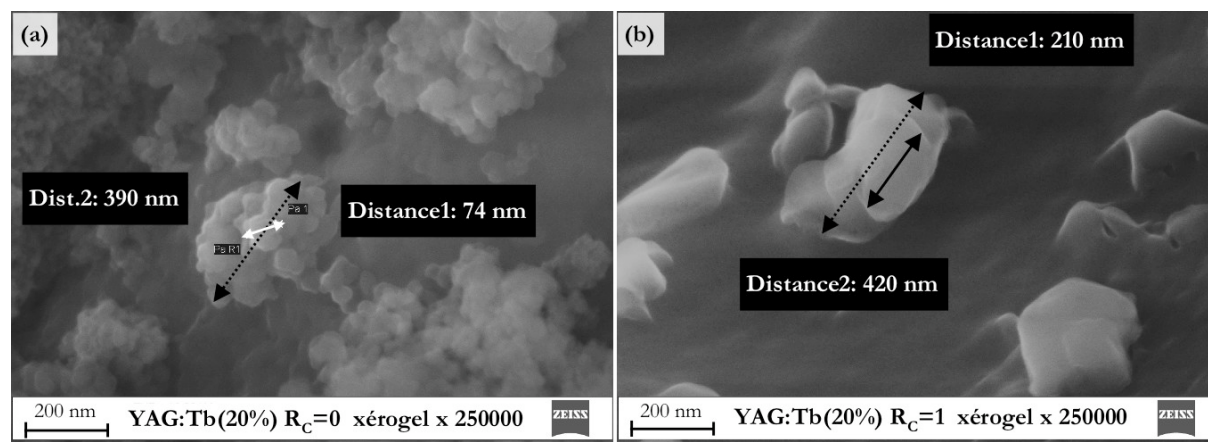
On observe des morphologies très différentes pour les deux types d'échantillons. L'échantillon non modifié (figure 2-35(a)) présente des agrégats de particules sphériques de diamètre proche de 75 nm tandis que l'échantillon modifié par l'acacH (figure 2-35(b)) est caractérisé par des amas de particules « allongées » beaucoup plus grosses (environ 200 nm de long). Les deux types d'agrégats sont de tailles

---

<sup>49</sup> M. Chatry, M. Henry, M. In, C. Sanchez & J. Livage, *J. Sol-gel Sci. Technol.* **1**, pp.233-240 (1994) « The role of complexing ligands in the formation of non-aggregated nanoparticles of zirconia »

<sup>50</sup> C. Sanchez, J. Livage M. Henry & F. Babonneau, *J. Non Cryst. Solids* **100**, pp.65-76 (1988) « Chemical modification of alkoxide precursors »

équivalentes (autour de 400 nm) mais ceux qui constituent le xérogel stabilisé (figure 2-35(b)) sont mieux dissociés que ceux qui sont observés dans le xérogel non stabilisé (figure 2-35(a)).

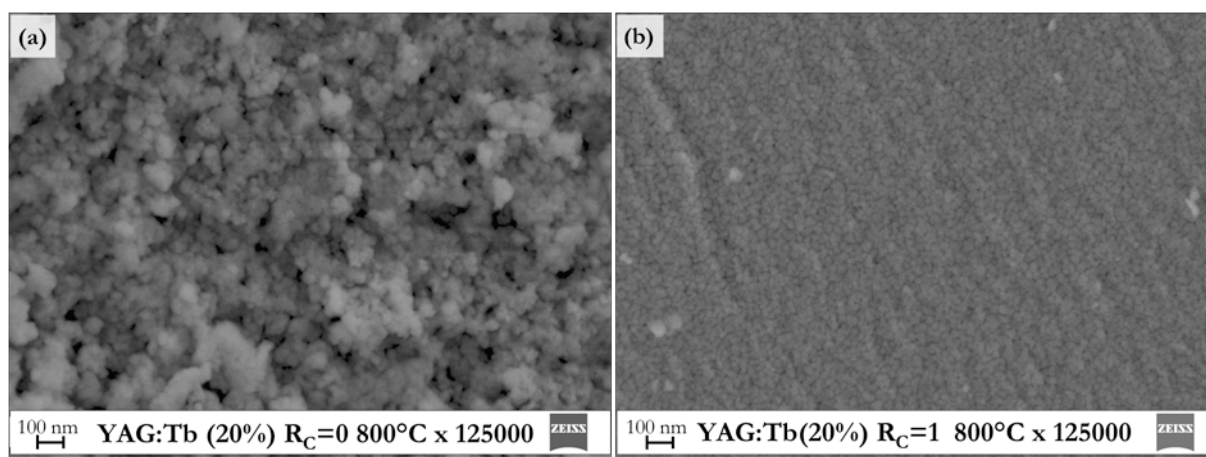


**Figure 2-35** : Clichés MEB de xérogels YAG :Tb(20%) enregistrés avec un agrandissement de 250000 X

Ces morphologies sont en accord avec celles des sols, étudiées par MET (voir figure 2-34) : on retrouve des particules primaires plus petites mais plus agrégées dans le cas de l'échantillon non modifié ( $R_c=0$ ) et des particules plus grosses mais mieux dispersées en présence d'acacH ( $R_c=1$ ). De plus, nous retrouvons des particules primaires plutôt sphériques dans le cas du xérogel non stabilisé (figure 2-35(a)), signe d'une polymérisation isotrope. A contrario, la forme allongée des particules primaires observées sur le cliché de la figure 2-35(b) témoigne d'une polymérisation anisotrope. Ceci est cohérent avec différentes études de la littérature<sup>19,51</sup> qui rapporte le caractère « linéaire » des « polymères » obtenus en présence d'acacH.

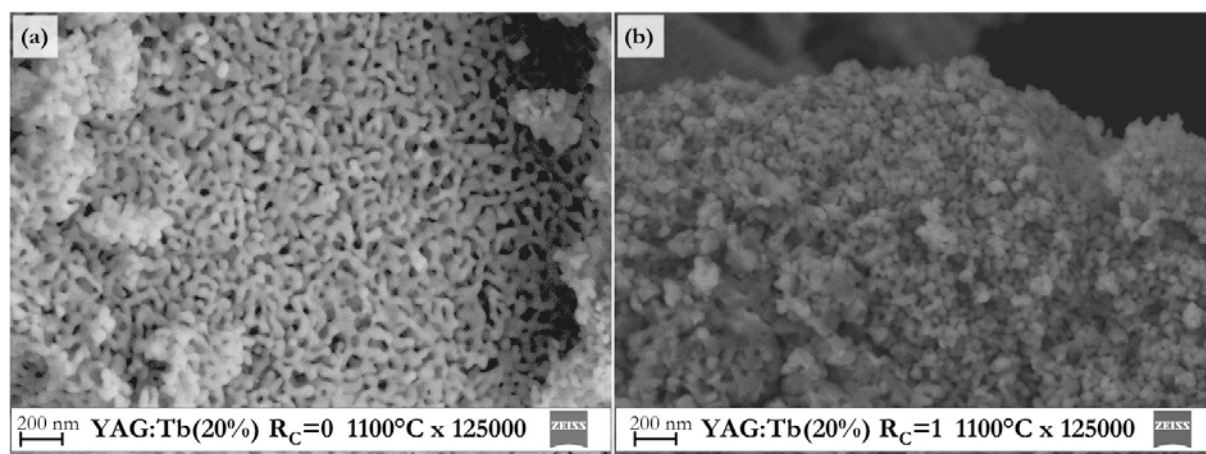
Après un traitement thermique à 800°C, les nanoparticules sphériques présentes à la figure 2-35(a) se sont fortement agglomérées (figure 2-36(a)) et l'on observe un réseau comportant des pores en faible nombre mais dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres. En présence d'acacH, l'échantillon calciné à 800°C (figure 2-36(b)) présente une structure bien plus dense avec des pores beaucoup plus petits et des tailles de particules primaires inférieures à 50 nm. Le processus de densification est beaucoup plus avancé en présence d'acacH, ce qui est concordant avec les différentes études menées par DRX, IR ou encore ATG. En effet, la matrice YAG est déjà cristallisée dans ce cas.

<sup>51</sup> J. Livage, M. Henry & C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.* **18**, pp.259-341 (1988) « Sol-gel chemistry of transition metal oxides »



**Figure 2-36** : Clichés MEB de poudres YAG :Tb(20%) calcinées 4h à 800°C

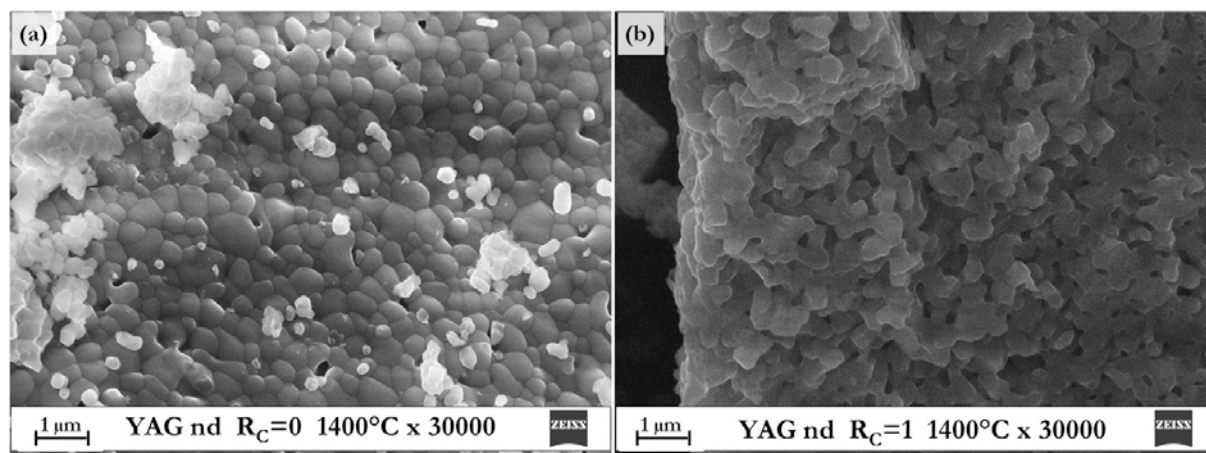
La figure 2-37 présente les clichés MEB des deux types de poudres calcinées à 1100°C. La poudre non modifiée par l'acétylacétone (figure 2-37(a)) présente une nanostructure « spongieuse » constituée de particules mal définies d'aspect coalescent. La poudre stabilisée (figure 2-37(b)) est formée de particules primaires sphériques très agglomérées et se caractérise par une très faible porosité de surface.



**Figure 2-37** : Clichés MEB de poudres YAG :Tb(20%) calcinées 4h à 1100°C

Les poudres YAG non dopées calcinées à 1400°C ont également été caractérisées. Leurs morphologies sont très différentes de celles observées sur les clichés précédents. Comme l'illustre la figure 2-38, les particules constituant ces deux types d'échantillons présentent un aspect fondu. Le cliché de la poudre non modifiée (figure 2-38(a)) met en évidence une structure en écailles de tailles irrégulières au sein de laquelle quelques pores sont observables (tâches noires). A la surface de cette structure, des particules primaires sphériques seules ou rassemblées en aggrégats sont visibles. La poudre modifiée présente, quant à elle, une structure dendritique qui semble être massive (figure

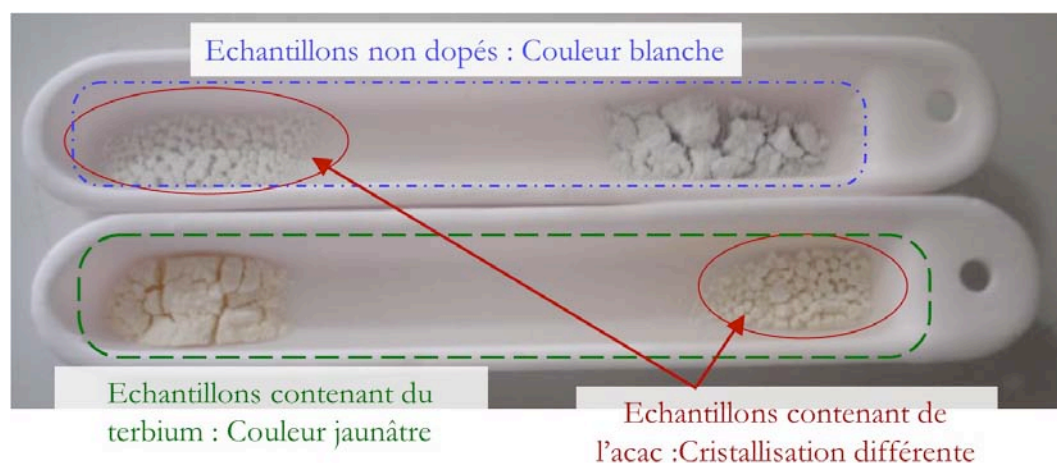
2-38(b)). Aucune particule primaire n'a pu être observée sur les différents clichés enregistrés pour cet échantillon.



**Figure 2-38** : Clichés MEB de poudres de YAG non dopées calcinées 4h à 1400°C

Etant donnés les résultats obtenus lors des analyses thermiques, il était prévisible que les deux types d'échantillons (non modifiés et modifiés avec l'acacH) présentent des différences morphologiques notables. Ces dernières constituent un paramètre supplémentaire à prendre en compte lors de l'étude des propriétés optiques qui sera présentée au chapitre 3.

Notons également que des différences morphologiques entre les deux types d'échantillons apparaissent également au niveau macrostructural ; en témoigne la photographie présentée à la figure 2-39 concernant des poudres YAG non dopées et des poudres dopées YAG :Tb(20%).



**Figure 2-39** : Photographie de poudres YAG non dopées et YAG :Tb(20%) sans acacH ou modifiées par l'acacH ( $R_c=1$ ) calcinées 4 heures à 1100°C

**En résumé :**

- L'étude morphologique des sols, xérogels et poudres calcinées à différentes températures a mis en évidence l'influence importante du protocole de synthèse sur l'évolution morphologique du matériau tout au long du processus de gélification (passage du sol au gel) :
  - L'ajout d'acacH en cours de synthèse conduit à des particules primaires asymétriques bien dispersées et relativement grosses (environ 200 nm) au sein des matériaux amorphes. A partir d'un recuit à 800°C, on observe un réseau dense caractérisé par une faible porosité de surface et des particules de tailles homogènes.
  - En l'absence d'acacH, les particules primaires sont sphériques, de petite taille (environ 75 nm) et agglomérées en agrégats au sein des matériaux amorphes. Après un recuit à 800°C ou 1100°C, on observe un réseau nanostructuré poreux.
  - La différence de morphologie entre les deux types d'échantillons est très marquée après un recuit à 1400°C.

Dans le souci d'améliorer les performances optiques de nos matériaux, il nous est apparu nécessaire, comme il a déjà mentionné au cours du manuscrit, de mieux comprendre les différents processus qui régissent le procédé sol-gel. En effet, ce n'est qu'en comprenant ces processus que nous pourrions les maîtriser et orienter la structure du matériau final. Pour ce faire, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux états sols, à la transition sol-gel ainsi qu'aux poudres amorphes. L'analyse de ces différentes étapes a nécessité le recours aux grands instruments : des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA ou SAXS) ainsi qu'une étude par spectroscopie d'absorption X ont été réalisées.

**B.1.7 Diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA ou SAXS)**

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA) a été utilisée afin d'étudier l'évolution de la taille du réseau inorganique au cours des différentes étapes du procédé sol-gel (sol, xérogel et poudres calcinées). L'influence de l'ajout d'acacH au cours de la synthèse sur la structure de ce réseau a également été évaluée.

**B.1.7.a) Préambule**

La technique DXPA (souvent désignée par son acronyme anglais SAXS pour « Small Angle X-Ray Scattering ») est une technique souvent utilisée afin de caractériser la microstructure de matériaux non cristallisés tels les suspensions colloïdales de céramiques, les matériaux amorphes issus de procédés sol-

gel<sup>52,53</sup> (inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques), les alliages métalliques ou encore les matériaux biologiques<sup>54</sup>. Elle donne accès à la taille des particules ou des inhomogénéités (les pores par exemple) présentes au sein de ces matériaux ainsi qu'à l'organisation spatiale du réseau à condition que ces données soient d'ordre nanométrique (de 0,5 à 100 nm). Cette technique ne peut être employée que s'il existe, au sein du matériau, au moins deux zones de densités électroniques différentes.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons voulu utiliser cette technique afin d'évaluer la taille des particules ainsi que la dimension fractale du réseau lors des différentes étapes du procédé sol-gel. Pour ce faire, suite aux expériences réalisées au synchrotron brésilien du LNLS (état de Sao Paulo) en collaboration avec Celso Santilli (Araraquara, Brésil) et Valérie Briois (Synchrotron Soleil), les données ont été analysées à l'aide des équations suivantes :

- La relation de Guinier<sup>55,56</sup> :

$$I(q) = I_0 \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right)$$

avec  $I(q)$  : intensité diffusée correspondant au vecteur de diffusion  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)$  ( $\lambda$  étant la longueur d'onde à laquelle est réalisée l'expérience et  $2\theta$  étant l'angle de diffusion ;  $R_g$  est le rayon de giration, il fournit une mesure de la taille moyenne des particules.

- La formule de Porod qui peut se traduire par<sup>56,57</sup> :

$$I(q) \propto q^{-D_f}$$

c'est-à-dire que l'intensité diffusée est proportionnelle au vecteur de diffusion  $q$  à la puissance  $-D_f$ ,  $D_f$  étant la dimension fractale du réseau : c'est une mesure de la compacité ou de la forme des matériaux.

Grâce aux équations précédentes, il est clair que le SAXS donne accès au rayon de giration des particules du réseau ainsi qu'à la dimension fractale de ce dernier : en traçant  $\log(I(q))=f(\log(q))$ , une régression linéaire effectuée sur les domaines adéquats fournit la/les valeurs de  $D_f$  tandis que le(s)

<sup>52</sup> L.L. Hench & J.K. West, *Chem. Rev.* **90**, pp.33-72 (1990) « The sol-gel Process »

<sup>53</sup> C.J. Brinker & G.W. Scherer, *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, 1990.

<sup>54</sup> A.F. Craievich, *Mater. Res.* **5**, pp.1-11 (2002) « Synchrotron SAXS Studies of Nanostructured Materials and Colloidal Solutions. A Review »

<sup>55</sup> A. Guinier & G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*, John Wiley & Sons, New-York, 1955.

<sup>56</sup> M. Xiong, B. You, S. Zhou & L. Wu, *Polymer* **45**, pp.2967-2976 (2004) « Study on acrylic resin/titania organic- inorganic hybrid materials prepared by the sol-gel process »

<sup>57</sup> G. Porod, dans *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, 1982.



rayon(s) de giration peut (peuvent) être évalué(s) en réalisant une régression linéaire sur les tracés  $\ln(I(q))=f(q^2)$  (courbes tracées uniquement sur les domaines dit « de Guinier »).

Il est également courant<sup>58</sup> de différencier les cas où la valeur  $D_f$  est comprise entre 1 et 3 de ceux où elle est supérieure à 3. Dans le premier cas, on parle de « fractale de masse » et l'on a  $D_f=D_m$  (dimension de la fractale de masse) : ce cas correspond aux milieux peu denses, comportant une plus grande surface de diffusion. Dans le second cas, on parle de « fractale de surface » et l'on définit  $D_s=6-D_f$  ( $D_s$  : dimension de la fractale de surface) : le milieu est alors dense et présente peu de surface diffusante. Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous limiterons à la variable  $D_f$ , sachant que son augmentation est synonyme de densification.

Notons que le domaine des grands  $q$  correspond à la dimension des particules primaires constituant le réseau alors que l'étude du domaine des petits  $q$  fournit des données portant sur son état d'oligomérisation ou d'agglomération.

#### B.1.7.b) Etude des sols

La figure 2-40 présente les profils de diffusion SAXS enregistrés sur les deux types de sols YAG :Tb(20%). On observe deux comportements très différents. En effet, le tracé du sol non modifié (figure 2-40(a)) présente un domaine de Guinier (point d'inflexion du profil de diffusion) et deux contributions : l'une aux grands angles (grands  $\log q$ ) correspondant à des tailles de particules primaires de 10 nm et l'autre aux petits angles traduisant la présence d'agrégats de ces particules primaires. Ce spectre de diffusion est en bon accord avec le cliché de MET présenté à la figure 2-34(a).

Le sol modifié par l'acac (figure 2-40(b)) se caractérise par un régime de Guinier aux petits angles. La régression linéaire appliquée au tracé  $\ln(I(q))=f(q^2)$  dans ce domaine fournit une valeur  $R_g$  de 46 nm ce qui est concordant avec le cliché MET présenté à la figure 2-34(b). L'étude du domaine de Porod (partie linéaire du profil de diffusion) fournit une valeur  $D_f$  de 1,6 caractéristique d'une structure linéaire<sup>52,59,60</sup>. Ces résultats ont été confirmés sur d'autres sols contenant des taux d'ions dopants différents. L'anisotropie du réseau polymère à ce stade de la synthèse témoigne de la gêne stérique engendrée par la présence de groupements acac à la surface des particules d'alcoxydes.

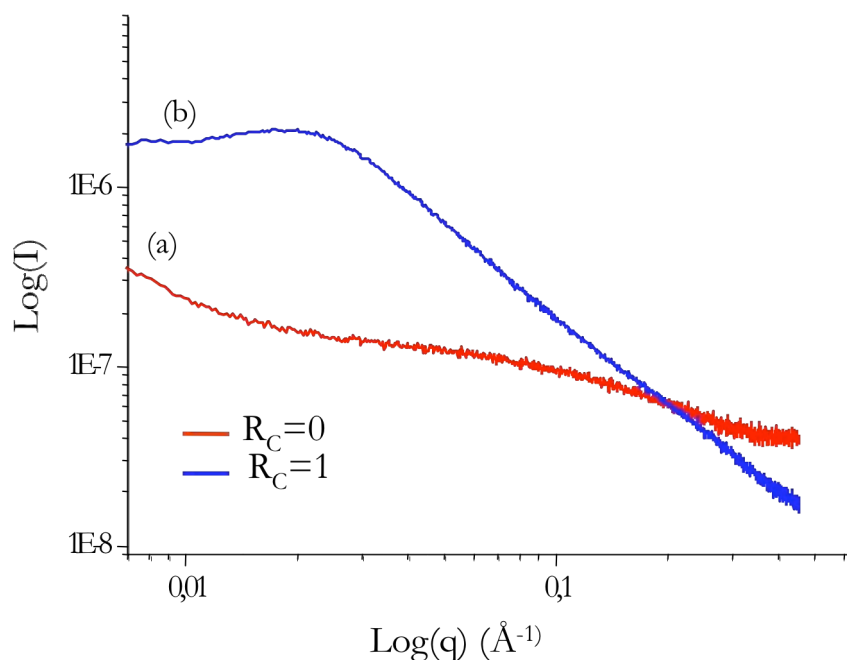
---

<sup>58</sup> G. Beaucage, J. Hyeon-Lee, D.J. Kohls & S.E. Pratsinis, *J. Nanopart. Res.* **1**, pp.379-392 (1999) « Aero-sol-gel reactor for nano-powder synthesis »

<sup>59</sup> J. Mendez-Vivar, R. Mendoza-Serna & L. Valdez-Castro, *J. Non-Cryst. Solids* **288**, pp.200-209 (2001) « Control of the polymerization process of multicomponent (Si, Ti, Zr) sols using chelating agents »

<sup>60</sup> G. Beaucage, *Phys. Rev. E* **70**, pp.031401/1-031401/10 (2004) « Determination of branch fraction and minimum dimension of mass-fractal aggregates »

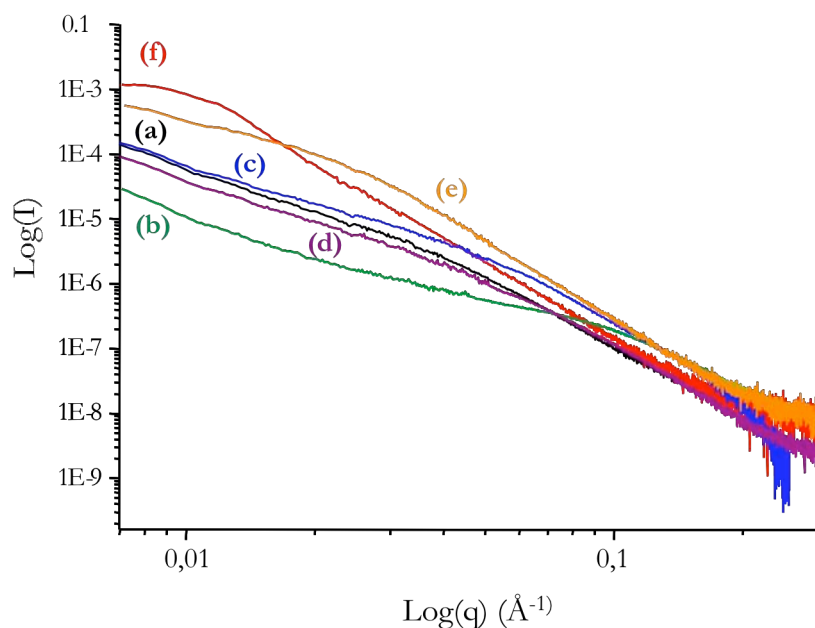
---



**Figure 2-40** : Profils de diffusion SAXS enregistrés sur les sols YAG :Tb(20%)

#### B.1.7.c) Etudes des poudres

Les tracés de Porod enregistrés sur les poudres YAG :Tb(20%) non stabilisées et calcinées à différentes températures sont présentés à la figure 2-41. Les valeurs de  $R_g$  et  $D_f$  déterminées à partir de ces profils de diffusion sont rassemblées dans le tableau 2-9.



**Figure 2-41** : Profils de diffusion de poudres YAG :Tb(20%) non modifiées ( $R_C=0$ ) : (a)xérogel et poudres calcinées à (b)200°C, (c)400°C, (d)600°C, (e)800°C et (f)1100°C pendant 4 heures



Echantillon	Rg(nm)	Df
Xérogel	68	2,3 3,7
200°C	23	2,2 3,0
400°C	49	2,0 3,8
600°C	48	2,1 3,9
800°C	96	1,6 4,1
1100°C	180	4,0

**Tableau 2-9** : Paramètres SAXS des poudres YAG non stabilisées

Le xérogel et la poudre calcinée à 200°C (figure 2-41(a) et (b) respectivement) présentent deux niveaux structuraux qui se superposent et qui sont caractérisés par des dimensions fractales différentes. Le premier niveau de diffusion aux grands angles peut être attribué à la présence de pores intra-agrégats, caractérisé par  $Df=3,7$  et le deuxième niveau aux petits angles peut traduire la présence de pores inter-agrégats liés au départ du solvant résiduel ( $Df=2,3$ ). Ces deux niveaux structuraux peuvent également être interprétés par l'existence d'une population de petites particules aux grands angles et d'un deuxième niveau structural aux petits angles, correspondant à des agrégats de ces particules primaires. Ces résultats sont en bon accord avec le cliché MEB de la figure 2-35(a). La diminution de l'intensité diffusée quand on calcine le xérogel à 200°C peut s'expliquer par un réarrangement structural<sup>61</sup> avant la densification. Ce réarrangement est engendré par l'élimination des résidus organiques et l'apparition ou la multiplication des pores inter-agrégats et intra-agrégats (d'où la diminution de la dimension fractale  $Df$ ).

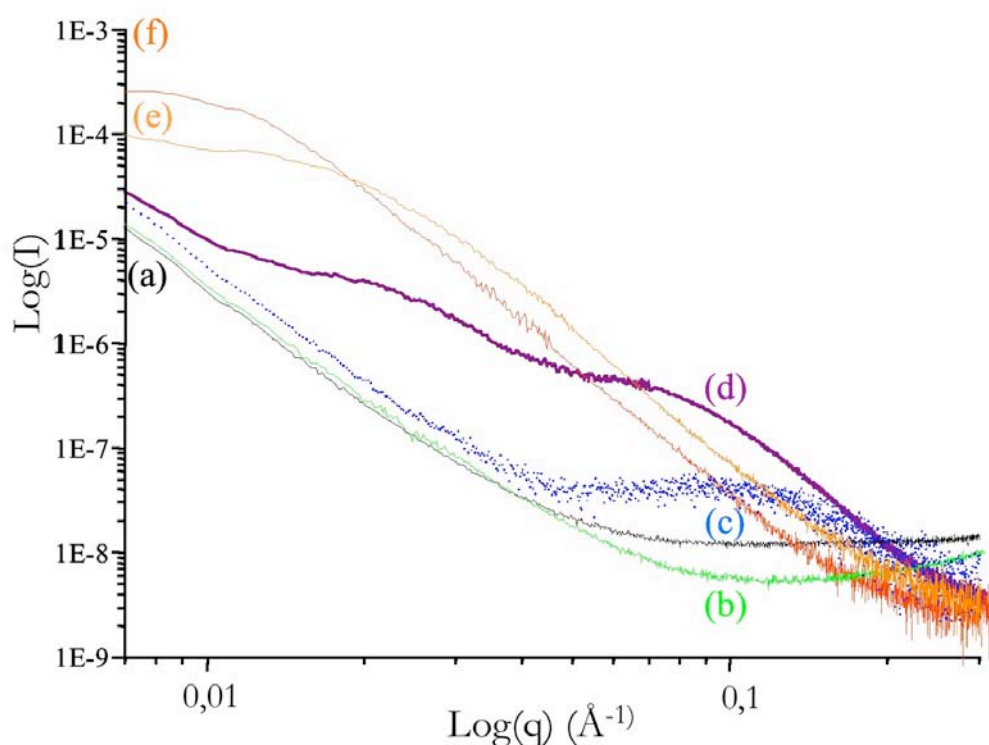
Quand on calcine à plus haute température, l'intensité diffusée augmente ce qui traduit l'augmentation de la taille des particules et/ou des pores du système. Cet événement est fortement lié à la pyrolyse des résidus organiques (solvant résiduel ou solvant adsorbé dans la matrice par exemple). Jusqu'à 800°C, on observe toujours deux populations structurales : l'une correspondant à une fractale de masse (pores inter-agrégats) et l'autre relative à une fractale de surface (pores intra-agrégats). La dimension fractale correspondant aux grands angles augmente avec la température de recuit ce qui témoigne du processus de densification<sup>52</sup>. Après un traitement à 1100°C, les pores inter-aggrégats disparaissent et une seule population subsiste caractérisée par une dimension fractale  $Df=4$ . Ces deux phénomènes traduisent la cristallisation du réseau oxyde final. L'objet diffusant peut alors être

<sup>61</sup> J. Zhang, L.X. Rong, Y. Liu & B.Z. Dong, *Mat. Sci. Eng. A* **351**, pp.224-227 (2003) « SAXS study on the microstructure of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystal »

considéré comme une surface lisse (les valeurs  $Df=3,8$  et  $3,9$  sont plutôt associées à une surface rugueuse) et étroite entre deux zones de densités électroniques différentes<sup>56</sup> (système biphase).

L'augmentation du rayon de giration entre  $400^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$  est en accord avec le phénomène de densification du matériau. Notons que la valeur de ce rayon est supérieure à la taille des particules observées sur les clichés MEB et à celle des cristallites déterminée par DRX car il correspond au rayon de giration des agrégats et non des particules primaires ; il est donc normal que ce rayon soit bien supérieur à celui des particules primaires<sup>52</sup> ( $R_g=(3/5) R$  pour une particule isotrope par exemple).

Une étude similaire a été réalisée sur les poudres stabilisées avec l'acétylacétone ( $R_c=1$ ). Les profils de diffusion enregistrés sur le xérogel et les poudres calcinées à différentes températures sont rassemblés à la figure 2-42 tandis que les paramètres  $R_g$  et  $Df$  évalués à partir de ces profils sont présentés dans le tableau 2-10.



**Figure 2-42 :** Profils de diffusion de poudres YAG :Tb(20%) modifiées par l'acac ( $R_c=1$ ) : (a)xérogel et poudres calcinées à (b)200°C, (c)400°C, (d)600°C, (e)800°C et (f)1100°C pendant 4 heures

Pour le xérogel et la poudre calcinée à  $200^{\circ}\text{C}$  (figure 2-42(a) et (b) respectivement), les profils enregistrés se caractérisent par une diffusion forte et aucun régime de Guinier n'est observé dans le domaine en  $q$  observé. Cela peut s'expliquer par la présence d'agrégats denses de plus de 150-200 nm de dimension et de surface lisse (pente  $Df$  proche de 4). Ceci est concordant avec le cliché MEB présenté à la figure 2-35(b).

Echantillon	Rg(nm)	Df
Xérogel		3,6
200°C		3,5
400°C	10	3 3,6
600°C	22 70	2,5 2,9 4,1
800°C	89	4,2
1100°C	120	4,1

**Tableau 2-10** : Paramètres SAXS des poudres YAG stabilisées

Après un traitement thermique à 400°C (figure 2-42(c)), une deuxième population apparaît aux petits angles, dans un domaine où rien n'avait été observé auparavant. Cela suggère la formation de nanotrous suite au départ de molécules organiques, sans doute les molécules d'acac, si l'on s'appuie sur les résultats fournis par l'étude ATR et les analyses RPE. A 600°C (figure 2-42(d)), une troisième population est observable ce qui traduit l'existence d'une seconde catégorie de nanotrous (pores intra-agrégats). Ce phénomène est concordant avec le départ des groupements alcoxydes qui crée une porosité différente de celle engendrée par la pyrolyse des groupements acac, du fait de leur différence de volume (groupements acac plus volumineux). Parallèlement, un régime de Porod s'installe aux grands angles avec une pente autour de 4, caractéristique de la densification du réseau. A 800°C (figure 2-42(e)), on ne retrouve que cette population et les pores inter-agrégats ont disparu, ce qui est en parfait accord avec le cliché MEB présenté à la figure 2-36(b) ainsi qu'avec l'étude par DRX qui montre que la phase YAG est cristallisée à cette température dans le cas des poudres modifiées par l'acac. Cette hypothèse est confortée par le profil enregistré pour la poudre calcinée à 1100°C (figure 2-42(f)) : la pente n'évolue plus mais le rayon de giration augmente ce qui signifie que les particules grossissent; cette évolution se traduit sur le profil de diffusion par un décalage du régime de Guinier vers les petits angles.

Si l'on compare les deux types de poudres ( $R_c=0$  et  $R_c=1$ ), on note que l'apparition de nanotrous liés au départ des molécules organiques est beaucoup plus marquée sur les échantillons stabilisés (figure 2-42), ce qui coïncide avec les résultats obtenus en ATG (voir paragraphe b.1.2 de ce chapitre). D'autre part, la formation du réseau, caractérisé par la densification et la disparition des pores inter-agrégats, s'opère à plus basse température pour les échantillons stabilisés. Ces résultats confirment les analyses RPE et DRX entre autres. Enfin, les poudres stabilisées ( $R_c=1$ ) calcinées à 1100°C présentent un rayon de giration des agrégats sensiblement inférieur (voir tableau 2-10) à celui qui caractérise les poudres non modifiées (tableau 2-9) ce qui veut dire que les agrégats des poudres stabilisées sont plus petits que ceux

des poudres non modifiées. L'ajout d'acacH au cours de la synthèse permet donc d'accéder à des tailles de particules ou d'agrégats plus petites, comme l'ont montré Léaustic *et al.*<sup>19</sup>.

**En résumé :**

- L'étude SAXS menée sur les sols a permis de montrer le caractère anisotrope de la polymérisation qui a lieu au sein des échantillons stabilisés avec l'acac. Le sol non stabilisé est constitué d'agrégats de particules primaires. Les profils de diffusion obtenus sont en bon accord avec les clichés MET réalisés.
- Pour les poudres :
  - Le régime de Porod, caractérisé par une pente proche de -4 (formation du réseau d'oxyde) apparaît très tôt pour les deux types d'échantillon (dès 600°C). Ceci prouve que le matériau final s'ébauche très tôt au cours du procédé sol-gel.
  - Deux comportements très différents sont observés selon le type d'échantillon : on distingue nettement les deux types de résidus organiques pyrolysés dans les échantillons stabilisés avec l'acac et les pores inter-agrégats disparaissent dès 800°C afin d'obtenir le matériau final. Dans le cas des poudres non modifiées, les résidus organiques semblent être encore présents au sein de la matrice après un traitement à 800°C ; seule la poudre calcinée à 1100°C présente un profil de diffusion caractéristique du matériau cristallisé dense.
  - Les rayons de giration obtenus pour les poudres calcinées à 800°C et 1100°C sont plus faibles pour les échantillons stabilisés.

Enfin, l'environnement local de l'yttrium et du terbium a été caractérisé par la technique de spectroscopie d'absorption X.

### **B.1.8 Spectroscopie d'absorption X**

En remarque, précisons que l'environnement local de l'yttrium peut également être déterminé par la technique de RMN <sup>89</sup>Y, comme cela a déjà été fait pour le YAG<sup>41,43</sup>. Toutefois, ces expériences nécessitent que l'appareillage soit équipé d'une sonde particulière, ce qui n'est pas le cas du matériel RMN utilisé dans le cadre de cette thèse.

Le principe de la technique de spectroscopie d'absorption X est présenté en Annexes. Rappelons qu'elle peut être divisée en deux types de spectroscopies selon les conditions d'expériences, notamment selon l'énergie à laquelle on travaille pour réaliser les spectres. On différencie en effet la spectroscopie d'absorption des rayons X près du seuil (XANES : X-ray Absorption Near-Edge Structures) de la

spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Ces deux types de spectroscopies ne fournissent pas les mêmes informations. L'EXAFS donne accès à l'environnement local d'ions absorbeurs (distances interatomiques, nombre de coordination...) tandis que le XANES fournit des informations quant au degré d'oxydation des atomes étudiés. La spectroscopie d'absorption X est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des matériaux amorphes tels que ceux rencontrés dans les différentes étapes du procédé sol-gel (sol-gel-xerogel-poudres amorphes...).

Les échantillons YAG :Tb(20%) sol, xérogels et poudres calcinées ont été étudiés par EXAFS afin de suivre l'évolution de l'environnement local des atomes Y et Tb au cours du procédé sol-gel. Une étude XANES a également été entreprise sur ces échantillons ainsi que sur des échantillons dopés au cérium. L'influence de l'acétylacétone sur la structure locale des échantillons YAG :Tb(20%) a également été évaluée. Les expériences ont été réalisées au synchrotron italien Elettra (près de Trieste) dans le cadre de deux projets et en collaboration avec Valérie Briois (Synchrotron Soleil). Les spectres ont été majoritairement enregistrés à 77K (température de l'azote liquide) afin de minimiser les facteurs d'agitation thermique et ainsi obtenir plus d'informations concernant la structure des composés. Notons que les ajustements (fits) présentés dans ce mémoire seront parfois caractérisés par un paramètre appelé « facteur de résidu »  $R_F$  : la valeur de ce facteur doit être minimale pour garantir un ajustement de bonne qualité (typiquement inférieure à 1%).

Notons que cette étude a été complétée par une seconde série d'expériences (menées sur la matrice  $Y_3Ga_5O_{12}$  :Tb(20%) (YGG :Tb(20%) notamment), encore en cours d'exploitation. Certains résultats ne seront donc pas présentés dans le cadre de ce mémoire mais feront l'objet de publications ultérieures.

#### B.1.8.a) Etude XANES

Les atomes de terbium et de cérium existent sous deux degrés d'oxydation : +III et +IV. Il est bien connu que les propriétés de luminescence des terres-rares sont fortement dépendantes de leur degré d'oxydation<sup>62,63</sup>. En particulier, les ions  $Tb^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  conduisent à l'émission d'un rayonnement de fluorescence alors qu'à notre connaissance ce n'est pas le cas des ions  $Tb^{4+}$  et  $Ce^{4+}$  qui peuvent même

---

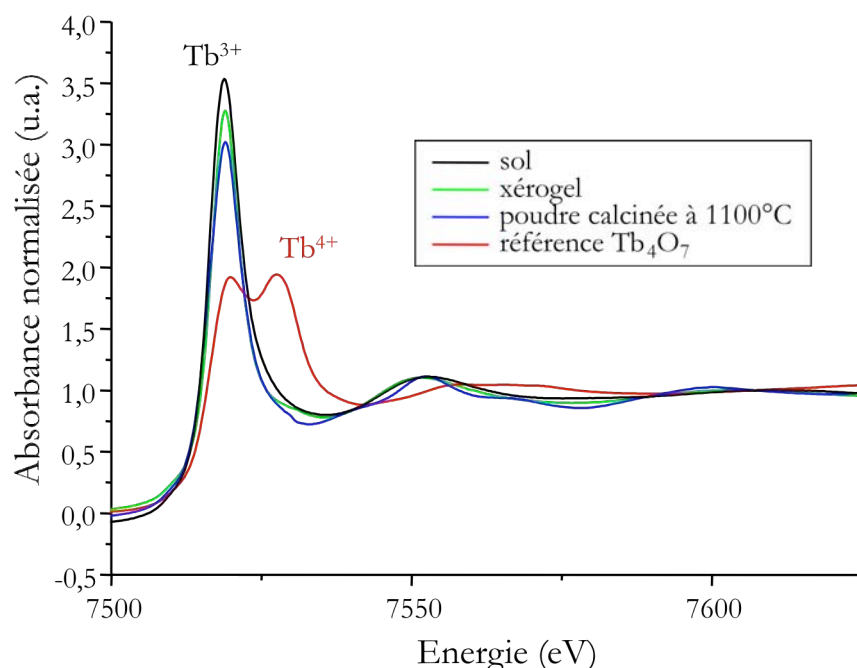
<sup>62</sup> O. Ishii, K. Arai, H. Namikawa, M. Tanaka, A. Negishi & T. Handa, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, pp.72-77 (1987) « Preparation of Cerium-Activated Silica Glasse: Phosphorus and Aluminum Codoping Effects on Absorption and Fluorescence Properties »

<sup>63</sup> G. Özen & B. Demirata, *Spectrochim. Acta A* **56**, pp.1795-1800 (2000) « Energy transfer characteristics of the hydrogen peroxide induced  $Ce^{3+}$ - $Ce^{4+}$  mixture »

servir de pièges à la luminescence favorisant ainsi son extinction<sup>63,64</sup>. Il est donc intéressant de connaître ce degré d'oxydation afin de pouvoir minimiser la formation des ions à l'état d'oxydation +IV.

### ➤ Echantillons dopés au terbium

Les poudres YAG :Tb(20%) stabilisées et non stabilisées calcinées à différentes températures, ainsi que les sols et xérogels correspondant ont été analysés par spectroscopie XANES. Aucun des spectres enregistrés n'a permis de mettre en évidence l'existence d'ions  $\text{Tb}^{4+}$ , quel que soit l'échantillon étudié. Les spectres relatifs aux sol, xérogel et poudre calcinée à 1100°C non modifiés ( $R_c=0$ ) sont présentés à la figure 2-43.



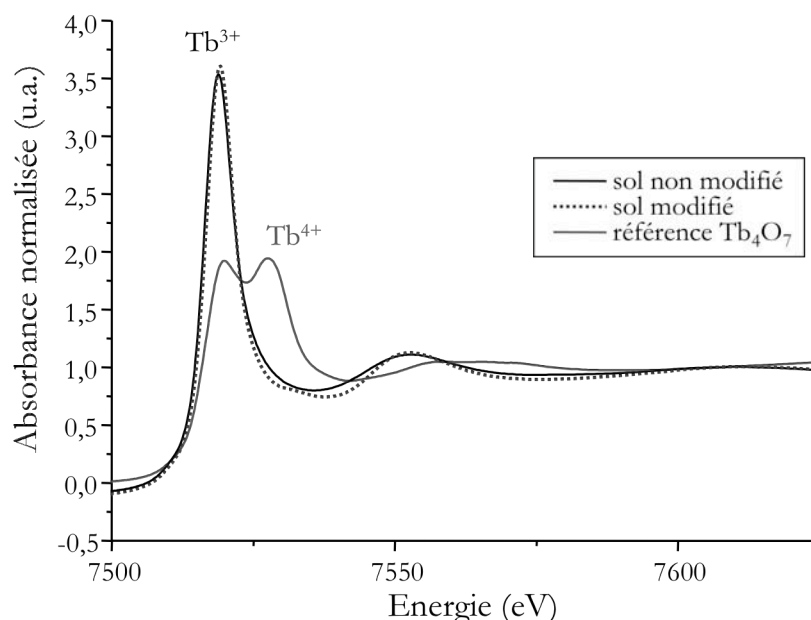
**Figure 2-43 :** Spectres XANES d'échantillons YAG :Tb(20%) non stabilisés ( $R_c=0$ ) et de la référence  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  enregistrés au seuil  $L_{\text{III}}$  du terbium (normalisation à 7609 eV)

Ils sont comparés avec la référence  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  au sein de laquelle le terbium se trouve à un degré d'oxydation mixte +III/+IV. On voit nettement que les spectres XANES enregistrés sur nos composés ne comportent pas le signal caractéristique de l'ion  $\text{Tb}^{4+}$ . Ces résultats ont été confirmés par spectroscopie RPE sur l'échantillon YAG :Tb(20%) poudre calcinée à 1100°C non modifiée par l'acac : les signaux caractéristiques de l'ion  $\text{Tb}^{4+}$ <sup>65</sup> n'ont pas été observés.

<sup>64</sup> H. Nakagawa, K. Ebisu, M. Zhang & M. Kitaura, *J. Lumin.* **102-103**, pp.590-596 (2003) « Luminescence properties and afterglow in spinel crystals doped with trivalent Tb ions »

<sup>65</sup> E. Zych, P. J. Deren, W. Strek, A. Meijerink, W. Mielcarek & K. Domagala, *J. Alloys Compd.* **323-324**, pp.8-12 (2001) « Preparation, X-ray analysis and spectroscopic investigation of nanostructured  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}$  »

L'ajout d'acétylacétone ne semble pas influencer sur le degré d'oxydation du terbium au sein de la matrice YAG, quel que soit le stade de la synthèse. A titre d'exemple, la figure 2-44 présente les spectres XANES des deux types de sols, comparés à celui de la référence  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ .



**Figure 2-44 :** Spectres XANES enregistrés au seuil  $L_{III}$  du terbium pour les sols YAG :Tb(20%) modifié par l'acacH ( $R_c=1$ ) et non modifié ( $R_c=0$ ) comparés à celui de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (normalisation à 7609 eV)

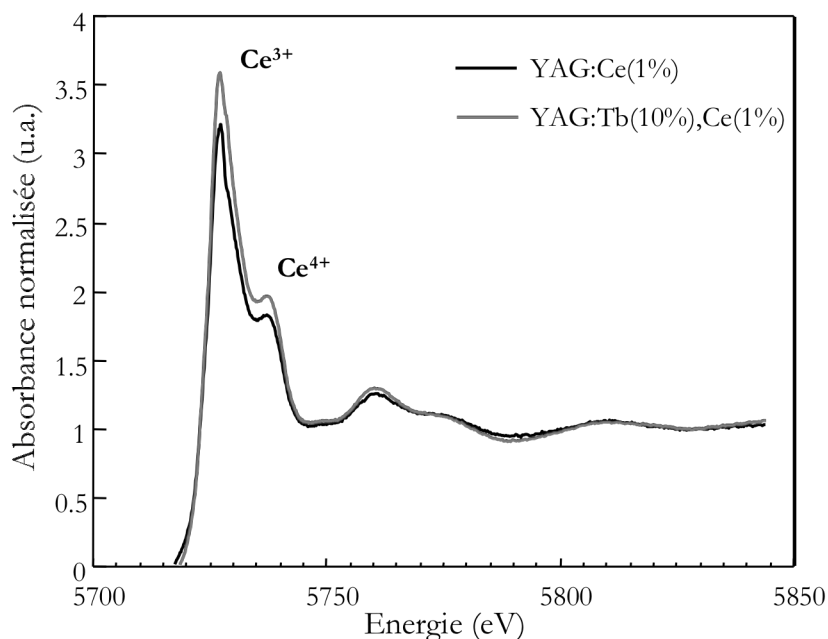
#### ➤ Echantillons dopés au cérium : étude préliminaire

L'étude du degré d'oxydation du cérium contenu dans nos composés ne constituant pas l'objectif principal du projet déposé au synchrotron Elettra, seuls quelques spectres ont été enregistrés et ont permis une étude préliminaire. Les spectres ont été enregistrés sur des poudres YAG :Ce(1%) et YAG :Tb(10%),Ce(1%) non modifiées et calcinées à 1100°C, cette concentration en cérium conduisant aux meilleures performances optiques sous excitations VUV et bleue, comme nous le verrons au cours du chapitre 3. La figure 2-45 présente les spectres obtenus pour les deux types de poudres.

On observe des spectres similaires pour les deux types d'échantillons. Si l'on compare le spectre relatif à la poudre YAG :Ce(1%) avec celui enregistré sur une solution  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  contenant uniquement des ions  $\text{Ce}^{3+}$  (voir figure 2-46), on remarque que l'on a une bande supplémentaire pour notre composé et que la première bande observée est plus large ; après avoir retiré la ligne de base, ce signal peut être déconvolué en trois Gaussiennes<sup>66</sup> : la première à 5727 eV est similaire au signal

<sup>66</sup> Z. Wu, J. Zhang, X. Chen, Z. Chen, M. Sun & coll., *Phys. Scripta* **T115**, pp.802-806 (2005) « XAFS study on the local atomic structures of cerium-oxide nanoparticles with surface coatings »

enregistré pour la solution d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  et traduit la transition électronique  $2p_{3/2} \rightarrow (4f^1)5d$ <sup>67</sup>. Les deux autres Gaussiennes d'intensités moindres sont attribuables au  $\text{Ce}^{IV}$  (deux bandes séparées d'environ 6-7 eV)<sup>66,67,68,69</sup> et sont le résultat des transitions électroniques  $2p_{3/2} \rightarrow (4f^0)5d$  et  $2p_{3/2} \rightarrow (4f^1)5d$  respectivement<sup>67</sup> (le L correspond au transfert d'un électron de l'orbitale 2p de l'oxygène vers l'orbitale 4f du cérium).



**Figure 2-45** : Spectres XANES enregistrés au seuil  $L_{III}$  du cérium pour des poudres non stabilisées ( $R_C=0$ ) calcinées à 1100°C pendant 4 heures (normalisation à 5802 eV)

élaborée par sol-gel et calcinée à 1100°C et sur une solution d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  (normalisation à 5802 eV)

Il y a donc, au sein de notre matrice, un mélange d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ . La présence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  en tant que codopant ne semble pas influencer le rapport  $\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$  (voir figure 2-45), ce rapport semble proche de 1 pour les deux types d'échantillons. Faute de bons composés modèles disponibles lors des expériences, une analyse quantitative précise n'a pu être effectuée.

<sup>67</sup> Z. Assefa, R.G. Haire, D.L. Caulder & D.K. Shuh, *Spectrochim. Acta A* **60**, pp.1873-1881 (2004) « Correlation of the oxidation state of cerium in sol-gel glasses as a function of thermal treatment via spectroscopy and XANES studies »

<sup>68</sup> P. Ghigna, G. Spinolo, M. Scavini, U. Anselmi Tamburini & A.V. Chadwick, *Physica C* **253**, pp.147-155 (1995) « The atomic and electronic structure of cerium substitutional defects in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  An XAS study »

<sup>69</sup> Y. Takahashi, K. Yuita, N. Kihou, H. Shimizu & M. Nomura, *Phys. Scripta* **T115**, pp.936-939 (2005) « Determination of the  $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$  ratio by XANES in soil horizons and its comparison with the degree of Ce anomaly »



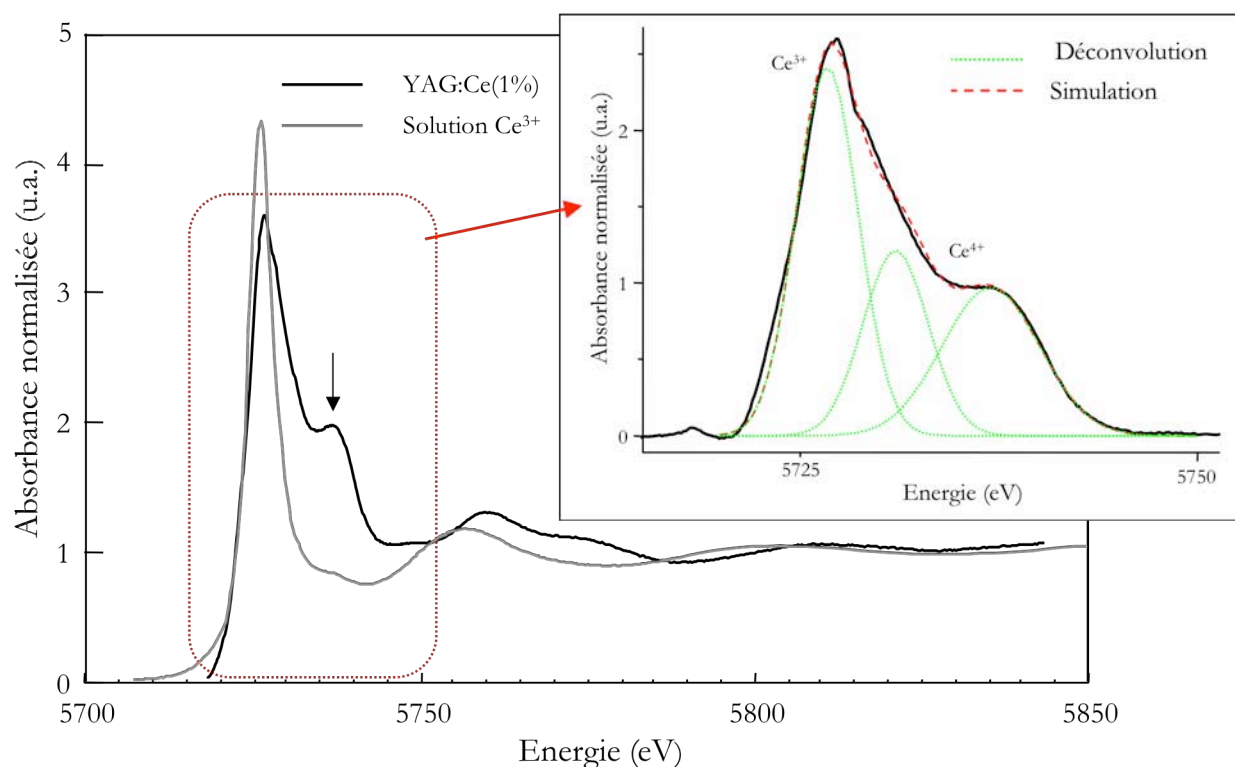


Figure 2-46 : Spectres XANES enregistrés au seuil  $L_{III}$  du cérium sur une poudre YAG :Ce(1%)

Tous nos matériaux contenant du cérium et n'étant pas modifiés par l'acacH ont été réalisés dans des conditions similaires de synthèse et de calcination (calcination à l'air) ; il est donc légitime de penser qu'ils se caractérisent tous par un mélange d'ions  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$ . Le précurseur utilisé contenant du cérium uniquement à l'état  $Ce^{III}$  ( $CeCl_3$ ), une réaction d'oxydation a donc lieu lors de l'élaboration du composé. Afin de savoir à quelle étape du procédé sol-gel apparaît le cérium IV, il s'avère intéressant de réaliser une étude XANES sur les différents intermédiaires réactionnels sols et xérogels et de voir également quelle peut être l'influence de l'ajout d'un modificateur chimique tel que l'acétylacétone au cours de la synthèse. D'autre part, les conditions du traitement thermique représentant souvent un facteur déterminant dans l'apparition de degrés d'oxydation mixtes de terres rares au sein de composés dopés, on peut émettre l'hypothèse que la réaction d'oxydation se produit lors de la calcination des xérogels. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, des poudres calcinées en atmosphère réductrice doivent être étudiées par spectroscopie XANES.

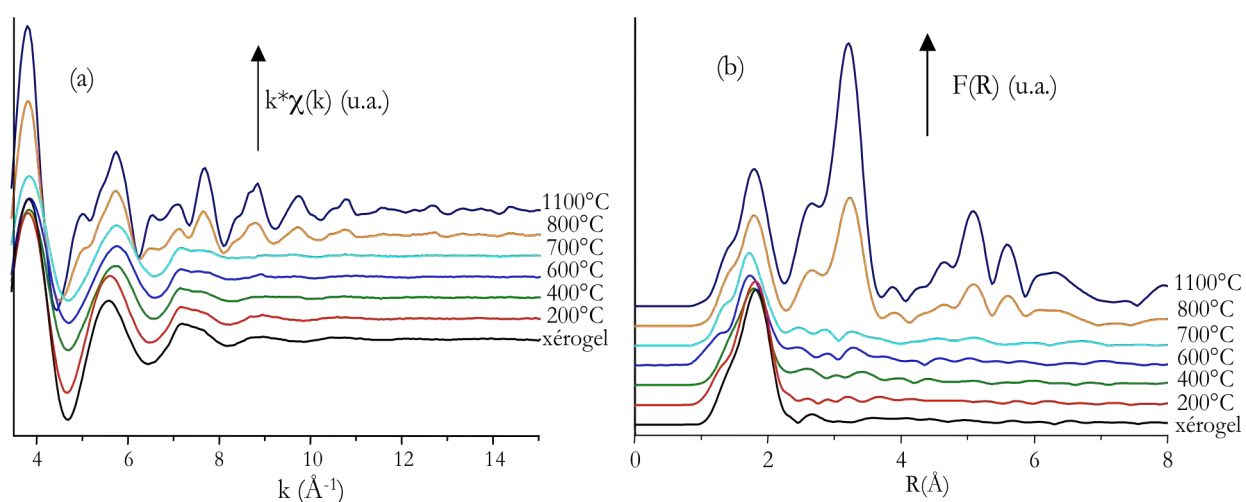
Ces manipulations XANES devraient prochainement être mises en œuvre au synchrotron SOLEIL où un projet a été déposé. Grâce aux résultats obtenus, nous espérons prévoir puis éviter la formation d'ions  $Ce^{4+}$  au sein de nos échantillons, la synthèse de composés exempts de ces espèces conduisant sans doute à des performances optiques accrues<sup>67</sup>.

## B.1.8.b) Etude EXAFS

Les différents intermédiaires réactionnels sols, xérogels et poudres calcinées YAG :Tb(20%) ont été analysés par EXAFS, aussi bien au seuil K de l'yttrium qu'au seuil  $L_{III}$  du terbium.

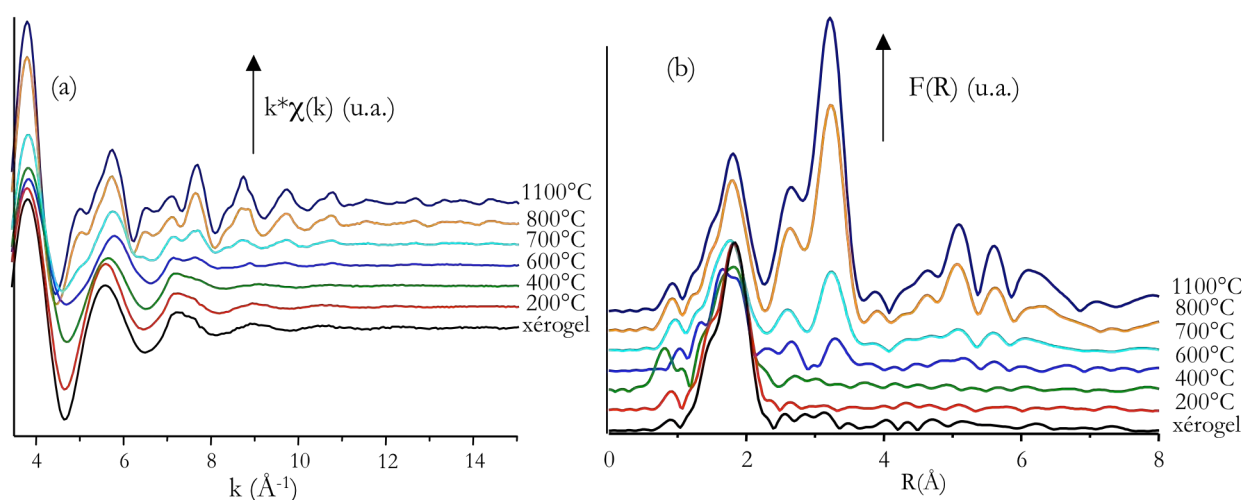
➤ Etude au seuil K de l'yttrium

La figure 2-47 rassemble les oscillations EXAFS et les modules des Transformées de Fourier (TF) correspondants enregistrés sur les poudres amorphes et cristallisées YAG :Tb(20%) non stabilisées ( $R_c=0$ ) tandis que la figure 2-48 présente les mêmes données pour les poudres stabilisées avec l'acac ( $R_c=1$ ).



**Figure 2-47 :** (a) oscillations EXAFS (mesures à 77K) et (b) modules des transformées de Fourier correspondants enregistrés au seuil K de l'yttrium pour le xérogel et les poudres calcinées (échantillons non modifiés  $R_c=0$ )

Pour les poudres non stabilisées (figure 2-47), la seconde sphère de coordination correspondant à la structure du matériau calciné à 1100°C, n'apparaît qu'après un traitement thermique à 800°C. Le module de TF relatif à la poudre calcinée à 700°C ne présente en effet que la première sphère de coordination caractéristiques des liaisons Y-O. Après un traitement thermique à 1100°C, on obtient un signal proche de celui enregistré pour la référence YAG.

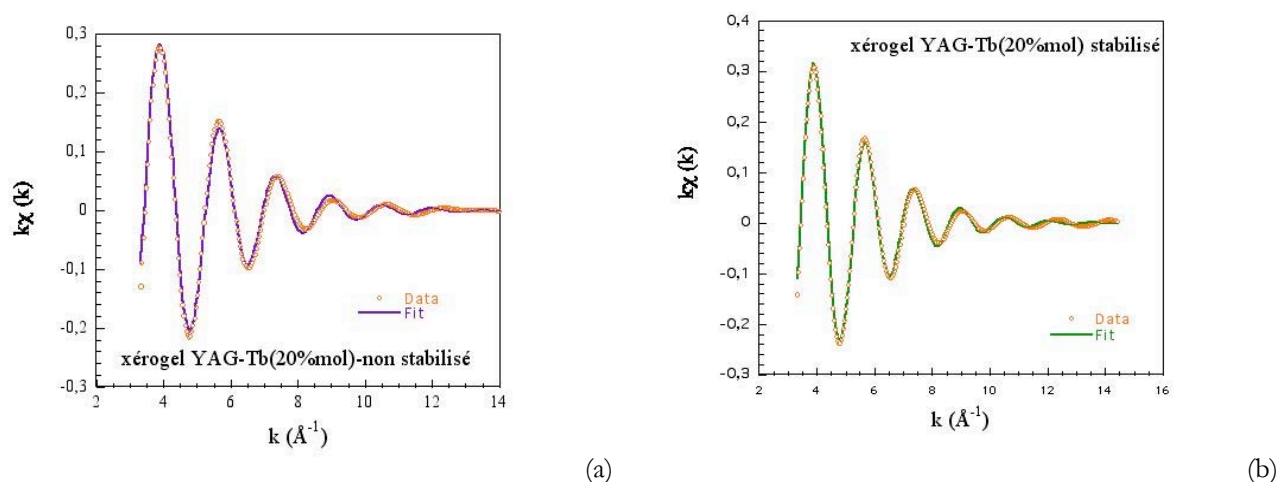


**Figure 2-48 :** (a) oscillations EXAFS (mesures à 77K) et (b) modules des transformées de Fourier correspondants enregistrés au seuil K de l'yttrium pour le xérogel et les poudres calcinées (échantillons modifiés  $R_c=1$ )

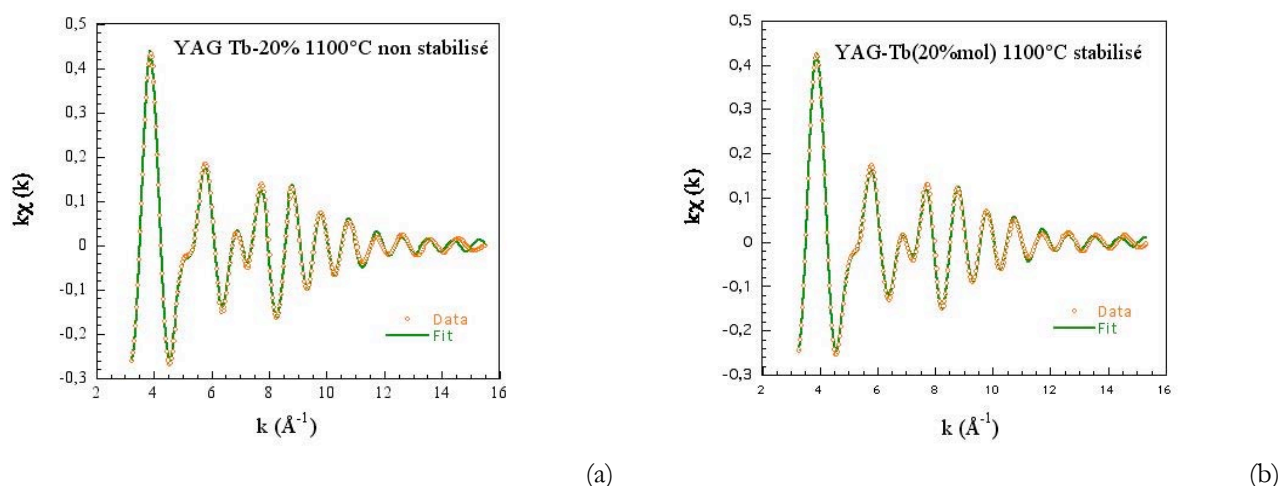
Dans le cas des poudres stabilisées (figure 2-48), les secondes et troisièmes sphères de coordination correspondant aux distances Y-cation (cation=Al ou Y) sont discernables dès 600°C et, après un traitement thermique à 700°C, le module de TF obtenu est très proche de celui de la poudre calcinée à 1100°C. Il semble donc que l'environnement local de l'yttrium s'organise plus rapidement dans les échantillons stabilisés que dans les échantillons non modifiés par l'acacH. Ceci est concordant avec les études DRX et ATG/TD qui ont permis de mettre en évidence une cristallisation plus précoce de la phase YAG pour les poudres modifiées par l'acacH.

Afin de vérifier que l'environnement local au sein de nos matériaux est bien celui de la phase YAG, les paramètres structuraux ont été déterminés grâce à l'affinement des spectres EXAFS des xérogels et des poudres calcinées à 700°C et 1100°C (réalisés en collaboration avec Fabrice Leroux du LMI).

Les affinements des xérogels et poudres calcinées à 1100°C sont présentés à la figure 2-49 et à la figure 2-50 respectivement. Les paramètres structuraux déduits de ces affinements sont rassemblés dans le tableau 2-11.



**Figure 2-49 :** Affinements des oscillations EXAFS des xérogels ((a) $R_c=0$  et (b) $R_c=1$ ) sur la première sphère (données/fit)



**Figure 2-50 :** Affinements des oscillations EXAFS des poudres calcinées à 1100°C pendant 4 heures ((a) $R_c=0$  et (b) $R_c=1$ ) sur les cinq premières sphères (données/fit)

Les xérogels sont très peu structurés dans les deux cas. Toutefois les atomes d'yttrium s'y trouvent dans un environnement octaédrique similaire à celui de la phase YAG cristallisée. Après un traitement thermique à 700°C, l'environnement de l'yttrium a évolué : il est pentaédrique ( $YO_5$ ) pour les deux types de poudres. A ce stade, la poudre stabilisée est plus structurée que la poudre non stabilisée par l'acacH.

Après un traitement thermique à 1100°C, les deux types de poudres sont caractérisées par des paramètres structuraux similaires. Ils présentent une structure très proche de celle de la référence YAG (voir tableau 2-11).

Produit	Rétrodiffuseur	N	d (Å)	Sigma (Å)
Xérogel $R_C=0$	O	7,3	2,38	0,098
Xérogel $R_C=1$	O	8	2,37	0,096
700°C/4h $R_C=0$	O	5,2	2,34	0,099
700°C/4h $R_C=1$	O	5,5	2,34	0,103
1100°C/4h $R_C=0$	O	7,9 (4 + 4)	2,37 (2.30 + 2.43)	0,098
	Al	2,5 (2)	3,01 (3.00)	0,102
	Al	4,0 (4)	3,35 (3.35)	0,060
	Al	4,0 (4)	3,69 (3.67)	0,03
	Y	4,5 (4)	3,69 (3.67)	0,11
1100°C/4h $R_C=1$	O	7,9 (4 + 4)	2,37 (2.30 + 2.43)	0,101
	Al	2,5 (2)	3,01 (3.00)	0,098
	Al	4,2 (4)	3,36 (3.35)	0,067
	Al	4,1 (4)	3,70 (3.67)	0,033
	Y	4,3 (4)	3,66 (3.67)	0,099

**Tableau 2-11 :** Paramètres structuraux déterminés à partir des affinements des signaux EXAFS enregistrés au seuil K de l'yttrium sur les xérogels et les poudres calcinées à 700°C et 1100°C pendant 4h ; les données entre parenthèses sont celles déterminées par Rodic *et al.*<sup>70</sup>.

Notons que l'ajustement relatif à certaines couches d'atomes se caractérise par un fort coefficient de Debye-Waller (0,1) ce qui peut s'expliquer par le fait que nous nous sommes limités, lors des affinements, aux chemins de diffusion simple. Le même type de remarque pourra être adopté pour les ajustements réalisés pour le sol stabilisé et pour un dépôt élaboré par spray, ajustements présentés dans la suite de ce manuscrit.

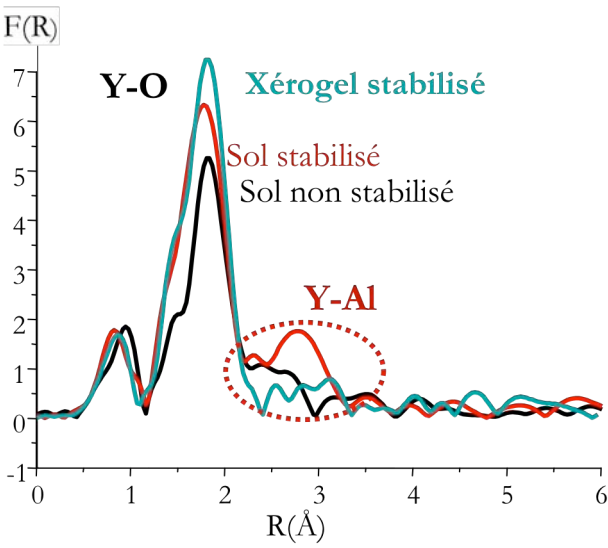
Parallèlement à l'étude des poudres, nous avons également analysé des échantillons sols stabilisés et non stabilisés. Les modules des TF extraites des oscillations EXAFS enregistrées sur les sols YAG :Tb(20%) stabilisé ( $R_C=1$ ) et non stabilisé ( $R_C=0$ ) sont présentés à la figure 2-51. Ils sont comparés à celui obtenu pour le xérogel stabilisé.

Quand on compare les deux types de sols, il apparaît nettement que l'ajout d'acacH au cours de la synthèse engendre une modification de l'environnement local de l'yttrium. De plus, cette étude a permis de mettre en évidence que les sols sont des entités déjà bien structurées, cette structuration ou organisation étant plus marquée pour le sol stabilisé. On peut également noter que la seconde sphère de coordination disparaît lorsque l'on passe du sol stabilisé au xérogel qui en est issu.

D'autre part, les paramètres structuraux de ces sols ont été déterminés et sont rassemblés dans le tableau 2-12. Seul l'échantillon stabilisé a fait l'objet d'un affinement concernant les six premiers

<sup>70</sup> D. Rodic, M. Mitric, R. Tellgren & H. Rundlof, *J. Magn. Magn. Mater.* **232**, pp.1-8 (2001) « The cation distribution and magnetic structure of  $Y_3Fe_{(5-x)}Al_xO_{12}$  »

voisins. Dans le cas de l'échantillon non stabilisé, nous avons restreint l'étude aux couches d'atomes d'oxygène (affinements réalisés par Valérie Briois).



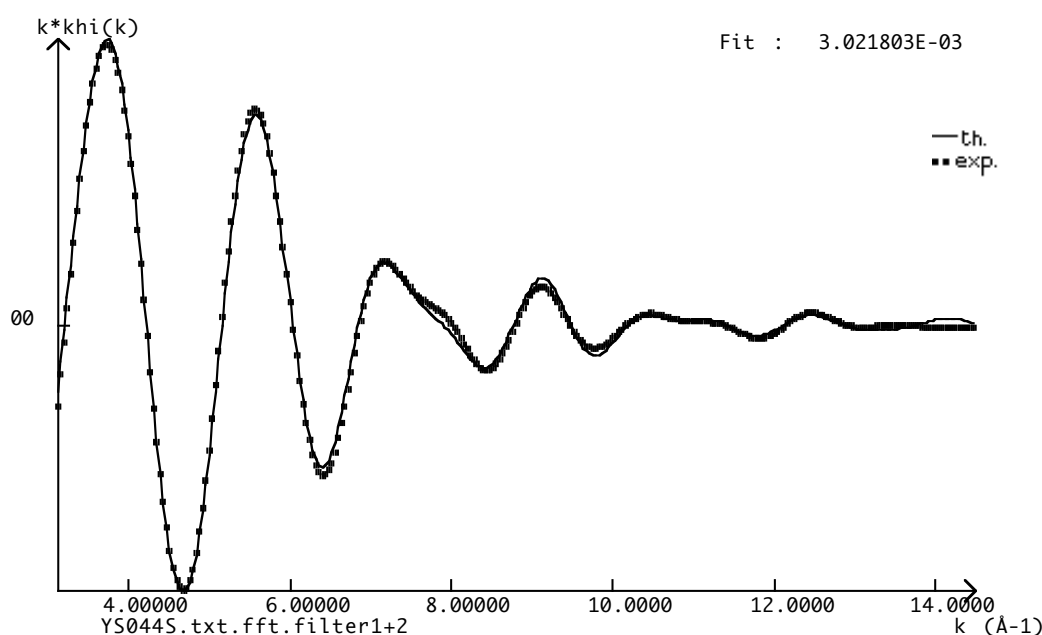
**Figure 2-51** : Modules des transformées de Fourier extraites des oscillations EXAFS enregistrées au seuil K de l'yttrium pour les deux types de sols ( $R_c=0$  et  $R_c=1$ ) ; comparaison avec le module déterminé pour le xérogel stabilisé ( $R_c=1$ )

Produit	Rétrodiffuseur	N	d (Å)	Sigma (Å)
Sol non modifié $R_c=0$	O	1,1	2,33 (2,30)	0,12
	O	7,3	2,43 (2,43)	0,027
Sol modifié $R_c=1$	O	4,6 (4)	2,30 (2,30)	0,062
	O	3,7 (4)	2,43 (2,43)	0,068
	Al	2,2 (2)	2,95 (3,00)	0,1
	Al	1,1 (4)	3,30 (3,35)	0,064

**Tableau 2-12** : Paramètres structuraux déterminés à partir des affinements des signaux EXAFS enregistrés au seuil K de l'yttrium sur les sols YAG :Tb(20%) ; les données entre parenthèses sont celles déterminées par Rodic *et al.*<sup>70</sup>

L'affinement correspondant aux résultats présentés dans le tableau 2-12 pour le sol stabilisé est représenté à la figure 2-52 superposé à l'affinement expérimental. L'ajustement est bon, malgré un fort coefficient de Debye-Waller pour la première couche d'atomes aluminium (facteur de résidu  $R_r=0,3\%$ ). L'environnement des atomes d'yttrium ainsi que les paramètres structuraux (distances, nombre de coordination...) déterminés lors de l'ajustement concernant le sol stabilisé sont en accord avec les données correspondant à la matrice YAG cristallisée<sup>70</sup> pour la première sphère de coordination. A contrario, le nombre d'atomes d'aluminium déterminé au niveau de la seconde sphère diffère du fait du caractère amorphe de l'échantillon.

D'autre part, la présence d'atomes d'aluminium au niveau de la seconde sphère de coordination révèle la présence d'un alcoxyde double hétérométallique Y/Tb-Al au sein du sol. Ce dernier n'est donc pas constitué uniquement d'un mélange d'alcoxydes simples comme il était possible de l'envisager. A l'inverse, les expériences menées en EXAFS ne permettent pas de savoir de façon certaine s'il existe des alcoxydes simples coexistant avec cet alcoxyde double ou si l'alcoxyde double est la seule entité présente dans le milieu réactionnel à ce stade de la synthèse.



**Figure 2-52 :** Affinement du signal EXAFS du sol stabilisé enregistré au seuil K de l'yttrium (simulation à 6 couches en diffusion simple)

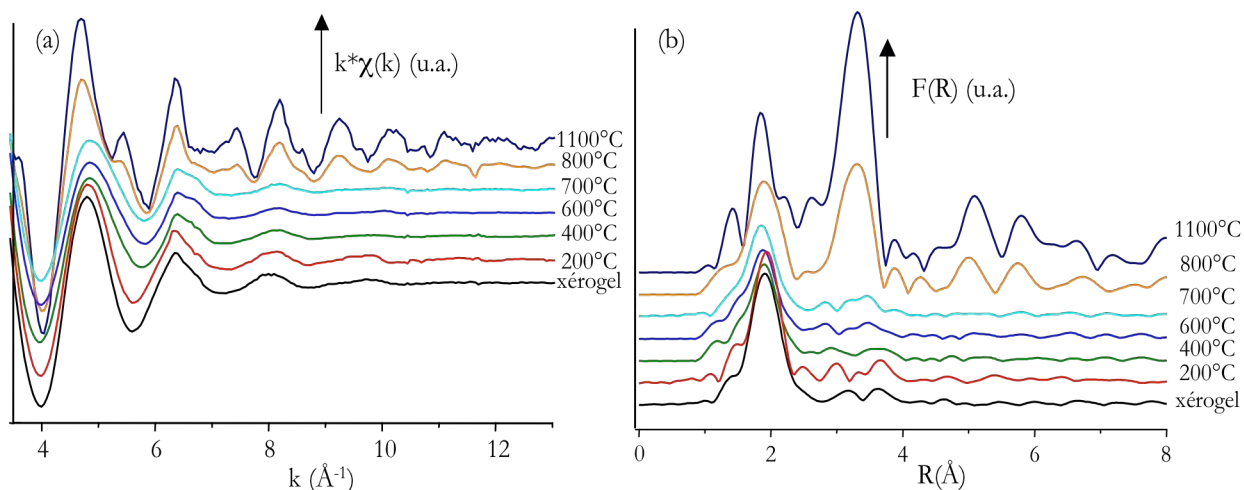
Les échantillons analysés par EXAFS au seuil K de l'yttrium ont également été étudiés au seuil  $L_{III}$  du terbium. Les résultats obtenus sont présentés au paragraphe suivant.

#### ➤ Etude au seuil $L_{III}$ du terbium

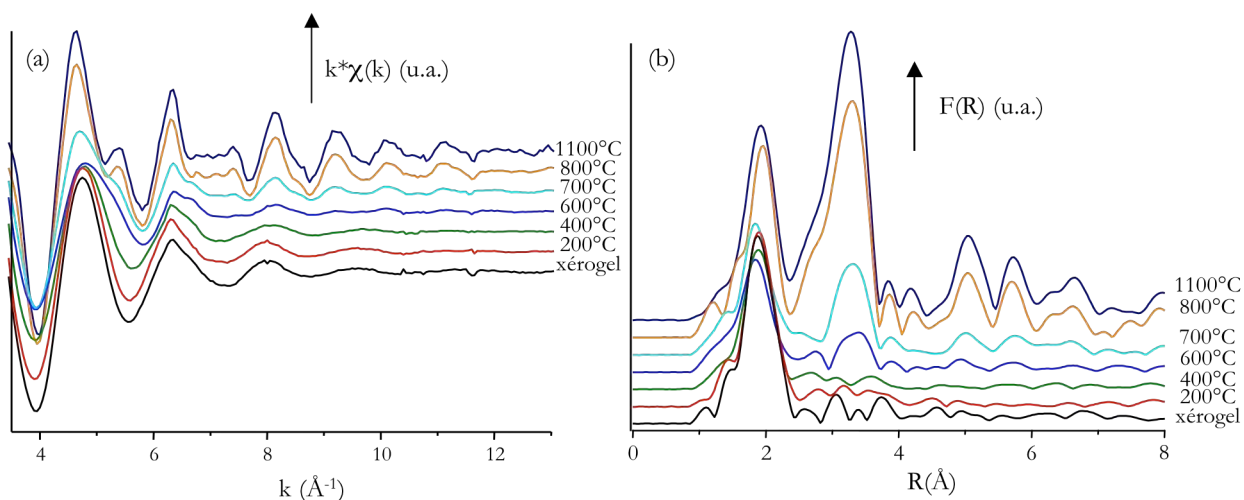
La figure 2-53 rassemble les oscillations EXAFS et les modules des Transformées de Fourier (TF) correspondants enregistrés au seuil  $L_{III}$  du terbium sur les poudres amorphes et cristallisées YAG :Tb(20%) non stabilisées ( $R_c=0$ ) tandis que la figure 2-54 présente les mêmes données pour les poudres stabilisées avec l'acac ( $R_c=1$ ).

Les échantillons non stabilisés (figure 2-53) sont peu structurés pour des températures de calcination inférieures à 800°C. Les modules de TF relatifs aux poudres calcinées à 800°C et 1100°C laissent apparaître les deuxième, troisième et quatrième sphères de coordination. Toutefois, l'échantillon calciné à 800°C se caractérise par un rapport d'intensité entre les signaux centrés à 2 et 3,5 Å différent

de celui observable pour l'échantillon calciné à 1100°C. L'environnement local du terbium évolue donc encore entre ces deux températures, signe d'une cristallisation imparfaite après un traitement thermique à 800°C. Ces résultats sont en accord avec la DRX pour laquelle le diffractogramme enregistré sur la poudre calcinée à 800°C montre la présence d'une large bande caractéristique d'une phase amorphe (voir figure 2-4).



**Figure 2-53 :** (a) oscillations EXAFS (mesures à 77K) et (b) modules des transformées de Fourier correspondants enregistrés au seuil  $L_{III}$  du terbium pour le xérogel et les poudres calcinées (échantillons non modifiés  $R_C=0$ )



**Figure 2-54 :** (a) oscillations EXAFS (mesures à 77K) et (b) modules des transformées de Fourier correspondants enregistrés au seuil  $L_{III}$  du terbium pour le xérogel et les poudres calcinées (échantillons modifiés  $R_C=1$ )



Dans le cas des échantillons stabilisés (figure 2-54), les modules des TF laissent apparaître les deuxième, troisième et quatrième sphères de coordination du terbium dès 700°C. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus au seuil K de l'yttrium, ce qui est concordant avec une substitution Y-Tb. Après une calcination à 800°C, les oscillations EXAFS enregistrées sont similaires à celles relatives à la poudre calcinée à 1100°C, l'environnement local du terbium ne semble plus évoluer. Notons néanmoins que les oscillations EXAFS relatives à l'échantillon calciné à 800°C se caractérisent par une amplitude légèrement plus faible sur la seconde sphère de coordination que celles de l'échantillon calciné à 1100°C ; ce phénomène témoigne d'une augmentation de la taille des cristallites ou d'une diminution du désordre. Ces observations sont en bon accord avec l'étude réalisée par DRX sur ces mêmes échantillons.

Afin de vérifier que le terbium s'est bien substitué à l'yttrium, les paramètres structuraux de la poudre stabilisée calcinée à 1100°C pendant 4 heures ont été déterminés à partir de l'affinement du spectre EXAFS correspondant que j'ai réalisé. Ces paramètres sont reportés dans le tableau 2-13 tandis que les affinements correspondants (données et ajustement) sont représentés à la figure 2-55. Le facteur de résidu relatif à cette simulation est relativement élevé (1,57%) du fait de l'approximation réalisée : la référence utilisée pour déterminer les chemins de diffusion simple est le TAG ( $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) alors que l'échantillon analysé est du YAG :Tb(20%) et les chemins de diffusion multiples n'ont pas été pris en compte. Toutefois, les résultats obtenus permettent de mettre en évidence que le terbium s'est bien substitué à l'yttrium au sein des sites dodécaédriques.

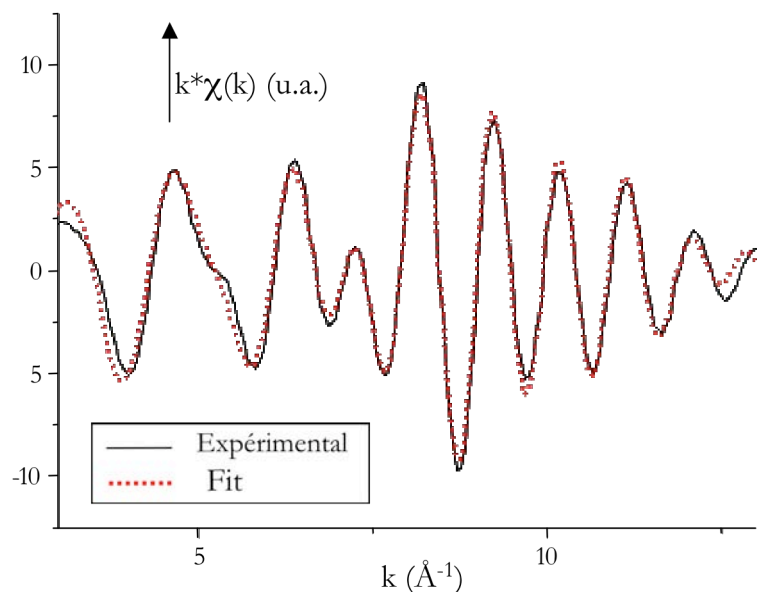
Produit	Rétrodiffuseur	N	d (Å)	Sigma (Å)
Poudre calcinée à 1100°C $R_C=1$	O	4,3 (4/4)	2,32 (2,30/2,32)	0,116
	O	3,8(4/4)	2,42 (2,43/2,44)	0,085
	Al	1,8 (2/2)	3,03 (3,00/3,00)	0,084
	Al	3,9 (4/4)	3,35 (3,35/3,35)	0,044
	Al	4,3(4/4)	3,57 (3,67/3,67)	0,079
	Tb/Y	4,2 (4/4)	3,65 (3,67/3,67)	0,089

**Tableau 2-13** : Paramètres structuraux déterminés à partir des affinements des signaux EXAFS enregistrés au seuil  $L_{III}$  du terbium sur la poudre YAG :Tb(20%) stabilisée calcinée à 1100°C ; les données entre parenthèses sont celles déterminées par Rodic *et al.*<sup>70</sup> pour le YAG et celles extraites du travail de Hammann pour le TAG<sup>71</sup>

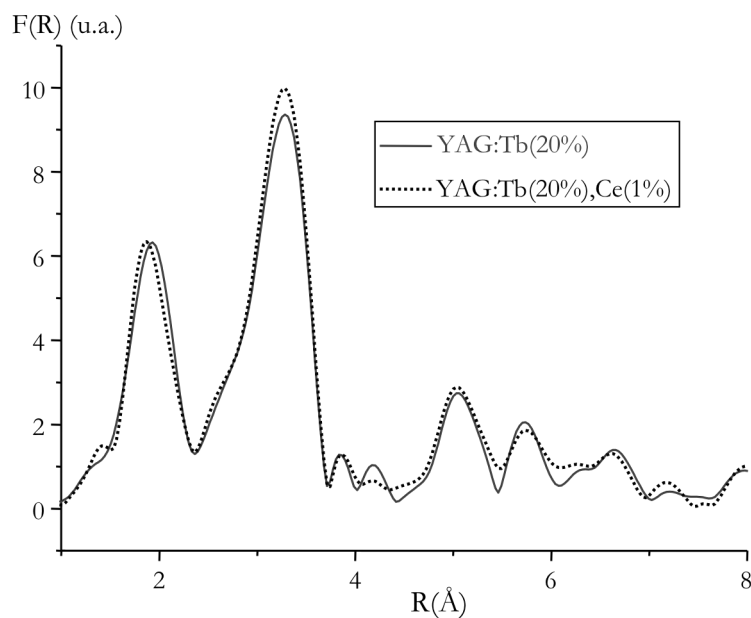
L'influence de l'introduction d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  au sein de la matrice YAG :Tb a également été évaluée grâce à des échantillons YAG :Tb(20%),Ce(1%). Malgré le rayon ionique élevé du  $\text{Ce}^{III}$ , l'environnement local du terbium dans la poudre calcinée à 1100°C ne semble pas être influencé par la

<sup>71</sup> J. Hammann, *Acta Cryst. B* **25**, pp.1853-1856 (1969) « Etude par diffraction de neutrons à 0,31°K de la structure antiferromagnétique des grenats d'aluminium-terbium et d'aluminium-holmium »

présence du codopant cérium comme l'atteste la comparaison des modules de TF présentés à la figure 2-56.



**Figure 2-55 :** Affinements du signal EXAFS enregistré au seuil  $L_{III}$  du terbium pour la poudre stabilisée calcinée à 1100°C (simulation à 6 couches en diffusion simple)



**Figure 2-56 :** Modules des transformées de Fourier extraites des oscillations EXAFS enregistrées au seuil  $L_{III}$  du terbium sur les poudres YAG :Tb(20%) et YAG :Tb(20%),Ce(1%) calcinées 4h à 1100°C

**En résumé :**

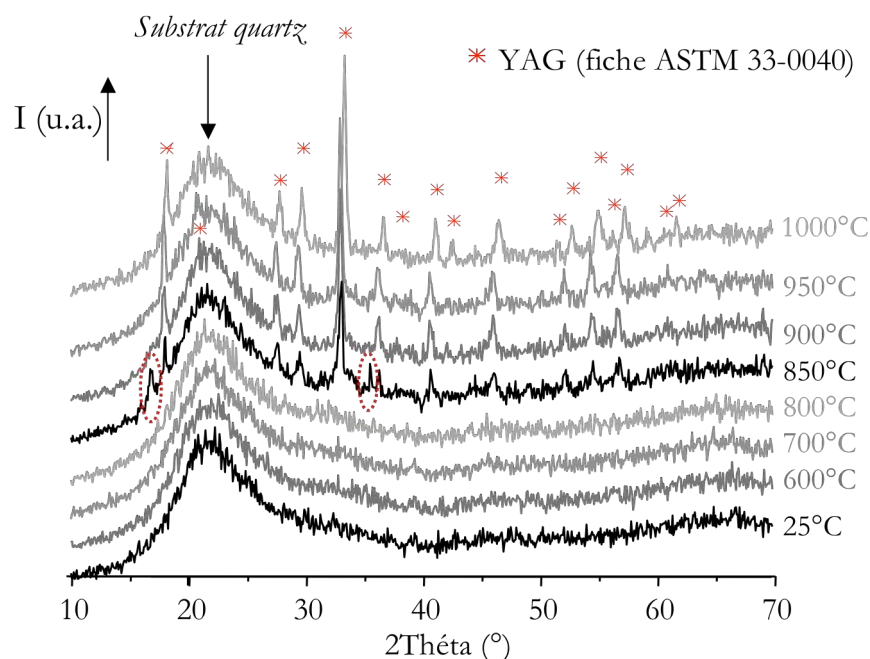
- L'étude par spectroscopie XANES a permis de mettre en évidence :
  - L'absence d'ions  $Tb^{4+}$  au sein des échantillons sols, xérogels et poudres calcinées YAG :Tb(20%), qu'ils soient synthétisés en présence d'acacH ou non. L'introduction de  $Ce^{3+}$  au sein de la matrice ne semble pas influencer le degré d'oxydation du terbium.
  - La présence d'ions  $Ce^{4+}$  dans les poudres YAG :Ce(1%) et YAG :Tb(20%),Ce(1%) calcinées à 1100°C.
- L'étude par spectroscopie EXAFS menée au seuil K de l'yttrium a permis de montrer que :
  - Les échantillons stabilisés se structurent à plus basse température que les échantillons non stabilisés ce qui confirme les précédentes études (DRX, IR...). Après calcination à 800°C pour  $R_C=1$  et 1100°C pour  $R_C=0$ , l'environnement local de l'yttrium correspond à celui présent dans la matrice YAG (référence).
  - Pour les deux types de poudres, l'yttrium passe par un environnement pentaédrique après une calcination à 700°C.
  - L'ajout d'acacH au cours de la synthèse modifie l'environnement local de l'yttrium au sein des sols conférant à ces derniers une structuration relativement importante. Ces sols, stabilisés ou non, sont des entités plus structurées que les xérogels qui en sont issus.
  - Il existe un alcoxyde double hétérométallique au sein des sols.
- Grâce à l'étude EXAFS menée au seuil  $L_{III}$  du terbium, la substitution de l'yttrium par le terbium au sein de la matrice YAG a pu être mise en évidence. Un codopage par le cérium ne semble pas influencer l'environnement local du terbium.

## **B.2 La matrice $Y_3Al_5O_{12}$ sous forme de films minces**

Les propriétés structurales et morphologiques des films obtenus par les techniques de dip-coating et de pulvérisation selon les protocoles décrits au paragraphe A.1.2 de ce chapitre ont été analysés. Comme vous pourrez le voir au cours de ce paragraphe, certaines techniques n'ont pas pu être appliquées aux films élaborés par dip-coating pour lesquels la quantité de matière présente était insuffisante. Pour les autres analyses, les résultats obtenus pour les films élaborés par les deux techniques seront présentés et comparés.

### B.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Le processus de cristallisation des films minces élaborés par les deux types de technique a été étudié par diffraction des rayons X en température (collaboration avec J. Cellier du LMI). Les diffractogrammes X correspondants sont présentés aux figure 2-57 et figure 2-58 pour les techniques de dip-coating et spray respectivement.

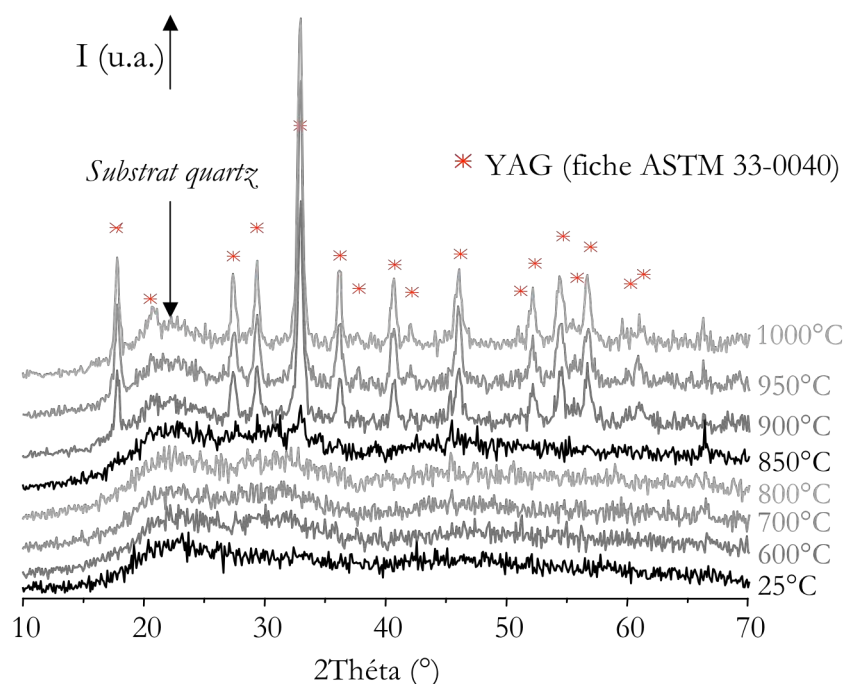


**Figure 2-57** : Diffractogrammes X en température d'une couche YAG :Tb(20%) élaborée par la technique de dip-coating (couche S055-C2 du tableau 2-2)

Pour le film élaboré par trempage-retrait (figure 2-57), on voit apparaître les pics caractéristiques de la phase YAG à partir de 850°C. Toutefois, deux pics correspondant à la phase  $\text{YAlO}_3$  hexagonale (YAH – fiche ASTM 16-0219) sont également observés autour de 17° et 35° ( $2\theta$ ). Ils disparaissent quand la température atteint 900°C et seuls les pics caractéristiques de la phase YAG subsistent. Ils deviennent plus intenses et mieux définis quand la température augmente, signe d'un accroissement de la cristallinité. On distingue parfaitement la bande correspondant au substrat en quartz centrée autour de 22° ( $2\theta$ ). Cette bande est relativement intense du fait de la faible épaisseur du dépôt.

Les diffractogrammes X enregistrés sur le dépôt réalisé par la technique de pulvérisation (figure 2-58) montrent un début de cristallisation de la phase YAG entre 850 et 900°C. Contrairement au film élaboré par dip-coating, le dépôt réalisé par spray ne semble pas présenter de phase intermédiaire lors du processus de cristallisation. Quand la température augmente, les pics de diffraction relatifs à la phase YAG voient leur intensité augmenter et deviennent mieux définis, ce qui traduit, comme dans le cas

précédent, une cristallinité plus importante. La bande correspondant au substrat quartz est également présente mais moins intense que dans le cas du dépôt par dip-coating ce qui s'explique par le fait que, dans ce cas là, le dépôt réalisé par spray est plus épais.



**Figure 2-58** : Diffractogrammes X en température d'une couche YAG :Tb(20%) élaborée par la technique de pulvérisation (couche S055-C3 du tableau 2-3)

Les différences observées entre les deux études par DRX mettent en évidence une structuration différente de la matrice selon la technique de dépôt utilisée. Les propriétés structurales de ces dépôts ont également été étudiés par spectroscopies ATR et Raman.

#### En résumé :

- Les deux techniques de dépôts utilisées mènent à la phase YAG pure dès 900°C. On peut tout de même noter des différences :
  - Le processus de cristallisation du dépôt élaboré par trempage-retrait débute plus tôt (850°C) mais induit la présence d'une phase parasite (YAH) jusqu'à 900°C.
  - Le film réalisé par spray voit la phase YAG cristalliser à partir de 900°C sans phase intermédiaire ni phase parasite.
- La bande relative au substrat quartz est plus intense dans les diffractogrammes X relatifs aux dépôts réalisés par dip-coating, ce qui traduit une épaisseur de dépôt beaucoup plus mince que dans le cas du spray.

### B.2.2 Spectroscopie des lignes noires

Cette méthode d'analyse, dont le principe est rappelé en Annexes, permet d'accéder localement à l'épaisseur ainsi qu'à l'indice de réfraction de dépôts (propriétés optogéométriques) possédant des propriétés de guide d'ondes. Par conséquent, elle est généralement utilisée uniquement pour les films transparents élaborés par dip-coating ou spin-coating. Cette technique, appelée aussi « spectroscopie m-lines », présente l'avantage d'être précise, non destructive et simple à mettre en œuvre, ce qui n'est pas forcément le cas d'autres techniques comme l'ellipsométrie ou la profilométrie. Les mesures ont été réalisées par Jacques Mugnier (LPCML, Lyon, Université Claude Bernard).

Afin d'avoir une mesure très précise des propriétés optogéométriques, il est recommandé que l'échantillon supporte plusieurs modes de propagation pour un même état de polarisation du faisceau utilisé (transverse électrique – TE ou transverse magnétique – TM) : l'épaisseur du dépôt et son indice de réfraction sont alors déterminés par un calcul itératif<sup>72</sup>.

Dans un premier temps, un film de YAG :Tb(10%) (S017-C2 du tableau 2-2 page 115) a été étudié avec 25 dépôts sur quartz. L'épaisseur du revêtement ne permettant pas d'obtenir de mode de propagation, 16 couches ont été ajoutées. Avec 41 dépôts, l'échantillon supportait uniquement un mode TE et un mode TM. L'indice de réfraction de cet échantillon a été évalué à 1,569 sous 405 nm et son épaisseur à 580 nm. Nous avons alors émis l'hypothèse que la température de recuit utilisée (600°C) ou la durée du traitement thermique intermédiaire étaient trop élevées et conduisaient à l'apparition de grains, et donc de joints de grains, au sein du revêtement, limitant ainsi le phénomène de propagation. Notons que cet échantillon a également été étudié par ellipsométrie : cette analyse a fourni une valeur d'épaisseur de  $705 \pm 8$  nm, plus élevée que celle déterminée par spectroscopie m-lines, certainement du fait du manque de précision de cette dernière quand un seul mode de propagation est détecté.

En se basant sur ces analyses, nous avons élaboré un film YAG :Tb(20%) (S055-C2 du tableau 2-2 page 115) à partir d'un sol réalisé dans les mêmes conditions que celui ayant servi à élaborer l'échantillon précédemment étudié. La température de recuit a été abaissée à 400°C et la durée du traitement thermique intermédiaire fixée à 2 minutes. Le film étudié par m-lines, constitué de 30 couches déposées sur quartz, présente de bonnes propriétés de guide d'onde ; il supporte deux modes TE et deux modes TM. Les résultats obtenus sous une excitation à 543,5 nm sont rassemblés dans le tableau 2-14 :

---

<sup>72</sup> E. Pelletier, F. Flory & Y. Hu, *Appl. Opt.* **28**, pp.2918- (1989) « Optical characterization of thin films by guided waves »

Paramètre	Modes TE	Modes TM
Épaisseur (nm)	771,57	771,26
Indice de réfraction	1,5991	1,6007

**Tableau 2-14 :** Résultats obtenus par spectroscopie des lignes noires réalisée sur un film de YAG :Tb(20%) élaboré par dip-coating et constitué de 30 dépôts (calcination à 400°C)

Ces mesures permettent d'évaluer l'épaisseur d'une couche de YAG :Tb(20%) à environ 25 nm (pour le sol utilisé). Cette épaisseur peut être augmentée, notamment en jouant sur la concentration du sol<sup>1</sup> ou sur sa viscosité.

#### **En résumé :**

- Les dépôts amorphes de YAG élaborés par la technique de trempage-retrait à partir des sols synthétisés par le procédé sol-gel peuvent présenter de bonnes propriétés de guides d'onde.
- Une température ou une durée de recuit trop importante conduit à la disparition de ces propriétés, sans doute du fait de l'apparition de joints de grain au sein du matériau.
- Le protocole de synthèse utilisé (concentration du sol puis paramètres du dépôt) mène à des films de YAG :Tb(20%) dont l'épaisseur avoisine 25 nm par dépôt.

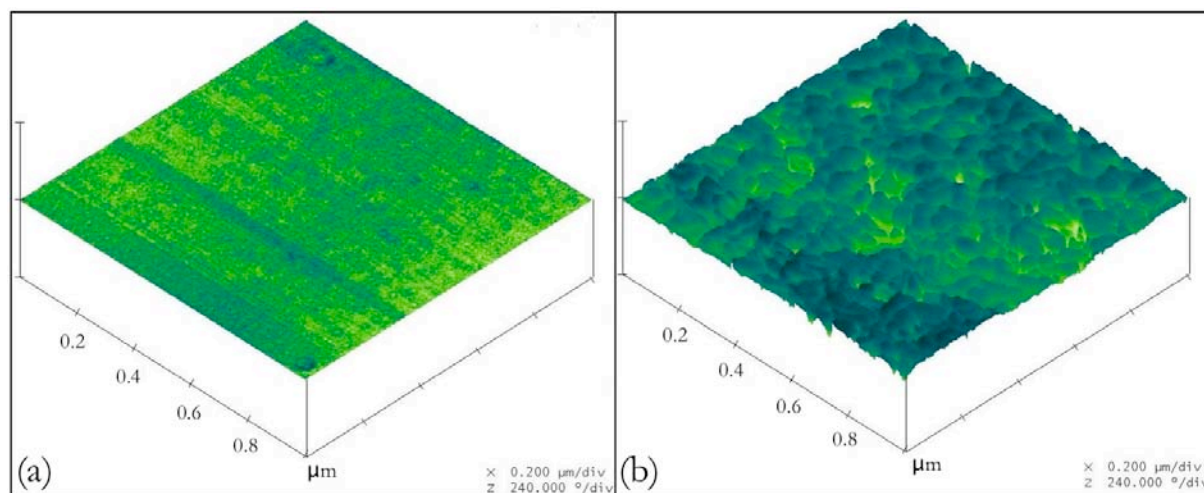
### **B.2.3 Etude morphologique**

L'étude morphologique menée sur les films minces a été effectuée par Microscopie à Force Atomique (AFM) (en collaboration avec F. Bénard – LPMM, Aubière) et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (en collaboration avec A.M Gélinaud du pôle Casimir Technologies).

#### **B.2.3.a) Etude par AFM**

La figure 2-59 montre la morphologie de surface de deux films élaborés à partir du même sol YAG :Tb(20%) par les techniques de dip-coating et spray. Le film réalisé par trempage-retrait est amorphe puisque calciné uniquement à 400°C. Il présente une surface très lisse et un revêtement homogène. Le film élaboré par pulvérisation et calciné à 900°C se caractérise par un dépôt homogène beaucoup plus rugueux.

Les rugosités moyennes (rms) ont été évaluées à 0,5 nm seulement pour le dépôt par dip-coating et 54 nm pour le dépôt par spray.

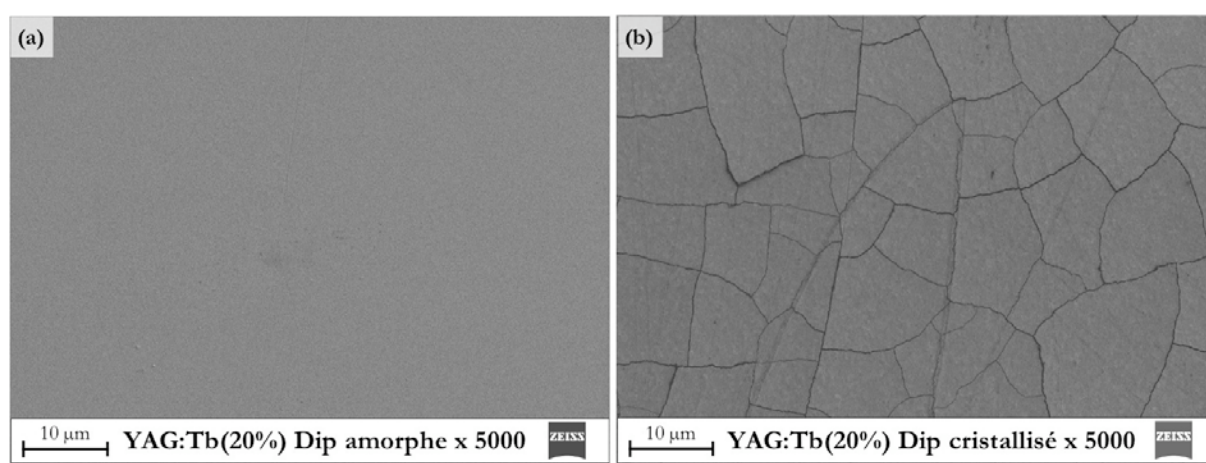


**Figure 2-59** : Images AFM de films YAG :Tb(20%) élaborés par (a)dip-coating (calciné à 400°C) et (b)spray (calciné à 900°C)

### B.2.3.b) Etude par MEB

La morphologie des films amorphes et cristallisés élaborés grâce aux techniques de dip-coating et spray a également été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

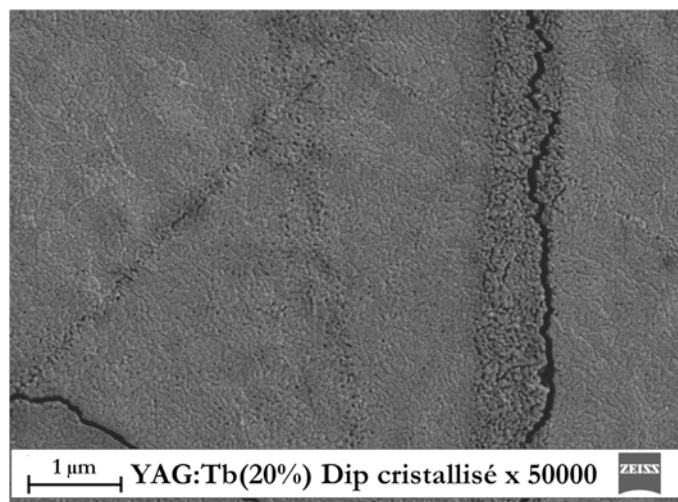
Les clichés correspondant au film élaboré par dip-coating calciné à 400°C et à 1000°C sont présentés à la figure 2-60. Après un traitement thermique à 400°C (figure 2-60(a)), le film amorphe est caractérisé par un dépôt très homogène et très lisse, ce qui concorde avec la rugosité mesurée par AFM. Ce film est dense, sans craquelure et transparent. Le traitement thermique à 1000°C (figure 2-60(b)) induit une densification du matériau avec apparition d'un réseau de microfissures au sein du dépôt.



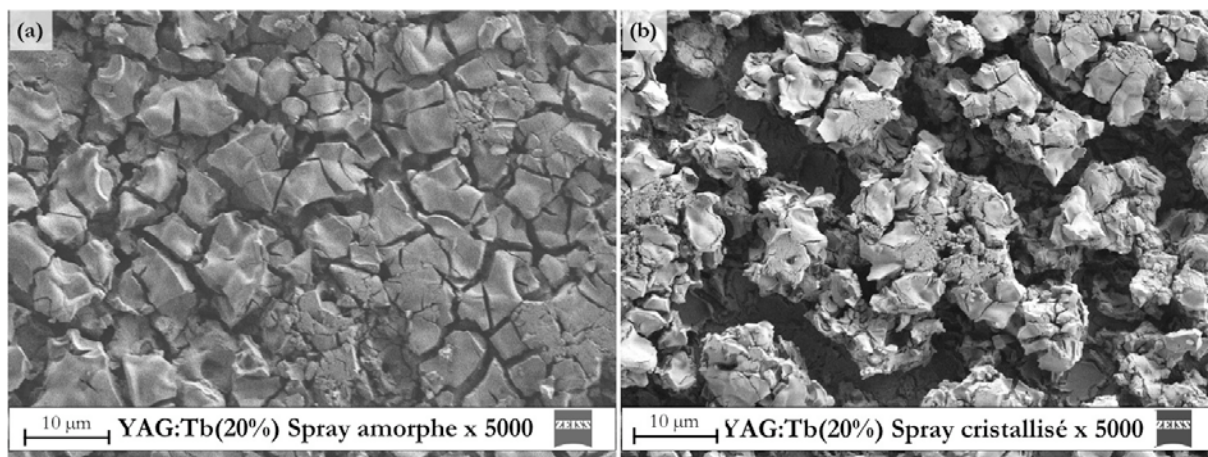
**Figure 2-60** : Clichés MEB d'un film YAG :Tb(20%) élaboré par trempage-retrait après calcination (a) à 400°C (film amorphe) ou (b) à 1000°C (film cristallisé) enregistrés avec un agrandissement de 5000x



La micrographie enregistrée à très fort grossissement (X 50000), présentée à la figure 2-61, montre que le matériau calciné se caractérise par une très faible porosité. Cette morphologie est proche de celle observée pour les poudres calcinées à 800°C (voir figure 2-36(b)). Notons que le traitement thermique à 1000°C entraîne une légère opacification du dépôt, sans doute liée à l'apparition des crevasses au sein du revêtement.



**Figure 2-61** : Image MEB du film YAG :Tb(20%) élaboré par dip-coating et calciné à 1000°C

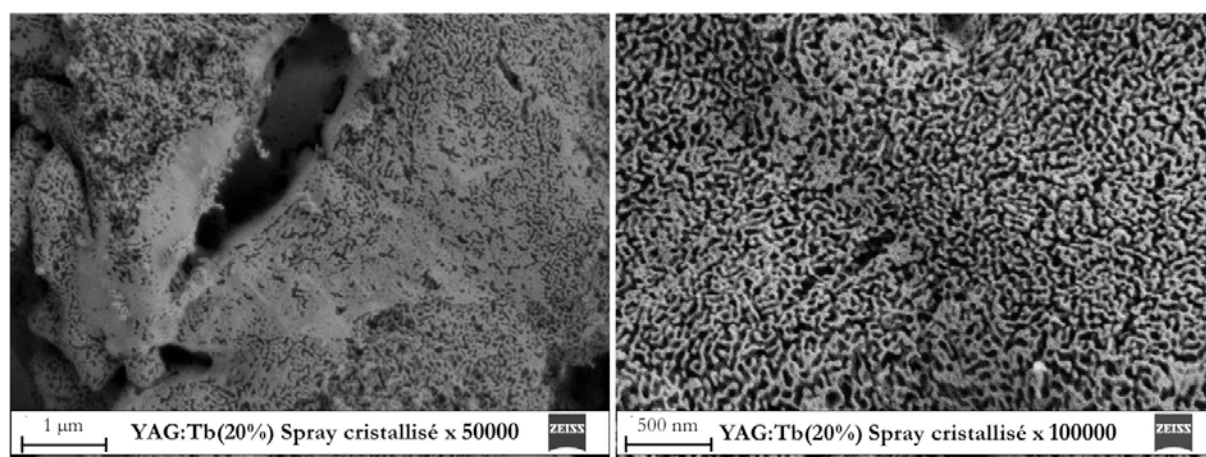


**Figure 2-62** : Clichés MEB d'un film YAG :Tb(20%) élaboré par pulvérisation après calcination (a) à 200°C (film amorphe) ou (b) à 1000°C (film cristallisé) enregistrés avec un agrandissement de 5000x

La morphologie des dépôts réalisés par spray est très différente de celle obtenue par trempage-retrait, comme l'atteste la figure 2-62. L'échantillon calciné à 200°C (figure 2-62(a)) présente un revêtement moins dense que le film amorphe réalisé par dip-coating (figure 2-60(a)) : on observe un dépôt homogène comportant de nombreuses crevasses de largeurs variables. Après calcination à 1000°C (figure 2-62(b)), le phénomène de densification a eu lieu et certaines craquelures se sont élargies

de façon significative. On a donc un réseau beaucoup moins dense que celui obtenu par trempage-retrait ((figure 2-60(b)). Rappelons que ce type de dépôt est opaque (dépôt blanc après calcination à 1000°C).

A plus fort grossissement (figure 2-63), on remarque que le dépôt présente une nanoporosité importante : on peut le qualifier de « spongieux ». Les pores sont de taille plus importante (voir figure 2-63 X50000) que ceux observés au cliché de la figure 2-61 enregistré au même grossissement pour le dépôt réalisé par dip-coating. Notons que ce revêtement présente une adhérence au substrat beaucoup moins importante que celle du film élaboré par la technique de dip-coating.



**Figure 2-63 :** Clichés MEB d'un film YAG :Tb(20%)  labor  par pulvérisation après calcination à 1000°C (film cristallisé) enregistrés à forts grossissements

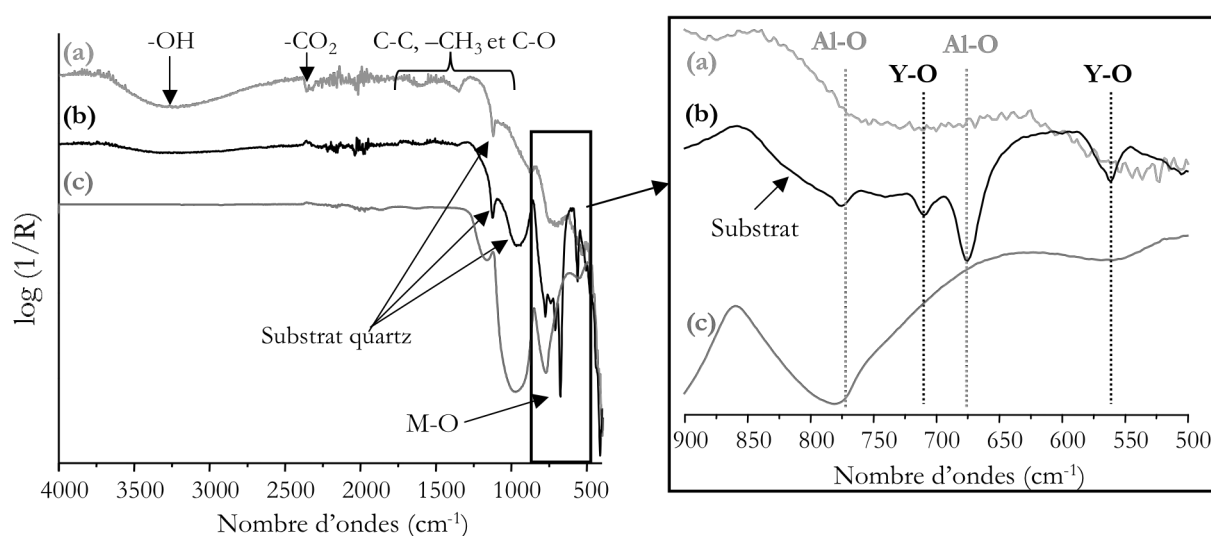
L'analyse par MEB a également permis d'évaluer l'épaisseur du dépôt élaboré par spray et calciné à 1000°C, en étudiant l'échantillon sur la tranche. Les différents clichés pris de cette façon ont fourni une valeur de l'ordre de 2,3 µm (cette mesure a été confirmée par talystep).

**En résumé :**

- Les deux techniques d'élaboration des films mènent à un revêtement uniforme de morphologie homogène. Le phénomène de densification lié à la calcination est observé pour les deux types de dépôts.
- Les dépôts amorphes réalisés par la technique de trempage-retrait sont très denses, sans craquelure, peu rugueux (rms~0,5 nm) et transparents. Un traitement thermique à 1000°C fait apparaître des microfissures et une nanoporosité au sein du revêtement.
- La technique de pulvérisation conduit à des dépôts opaques, de plusieurs microns d'épaisseur et de rugosité cent fois plus élevée que celle des films obtenus par dip-coating (rms~54 nm).

### B.2.4 Spectroscopie ATR

Les spectres ATR relatifs aux dépôts réalisés par trempage-retrait (film S055-C2 du tableau 2-2) et au substrat quartz sont présentés à la figure 2-64. Sur le spectre correspondant au film amorphe, on peut observer les bandes caractéristiques des résidus organiques (solvant, isopropoxydes et acacH) vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1200$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'une raie fine autour de  $1200\text{ cm}^{-1}$  correspondant au substrat. Ces bandes sont moins marquées que celles présentes dans le xérogel (voir paragraphe B.1.3) car elles correspondent à un échantillon calciné à  $400^\circ\text{C}$ . D'autre part, l'échantillon amorphe présente des bandes larges entre  $500$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux liaisons M-O (M=Y ou Al) dans la matrice amorphe.

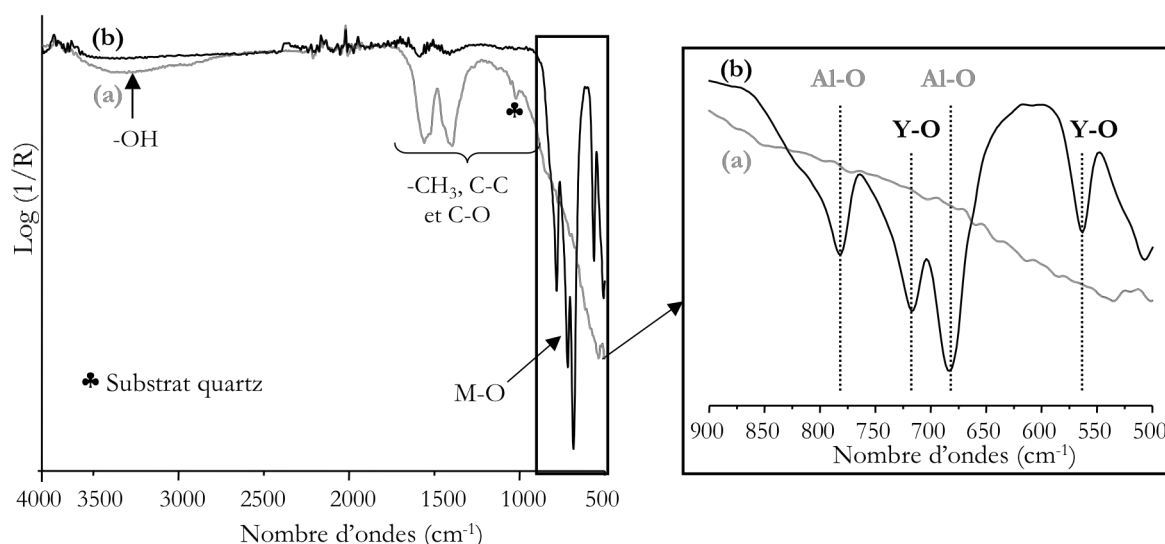


**Figure 2-64 :** Spectres ATR (a) d'un film YAG :Tb(20%) amorphe calciné à  $400^\circ\text{C}$  élaboré par trempage-retrait, (b) du même film après cristallisation ( $1000^\circ\text{C}$ ) et (c) du substrat quartz

Après le traitement thermique (traitement subi en DRX en température avec un traitement final de 1 heure à  $1000^\circ\text{C}$ ), les bandes relatives aux groupements organiques ont disparu et l'on observe distinctement une raie fine et une bande un peu plus large autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent au substrat. Entre  $500$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ , les bandes caractéristiques des liaisons Al-O et Y-O au sein de la matrice YAG<sup>23</sup> sont bien dessinées.

Les spectres enregistrés sur un dépôt de YAG :Tb(20%) élaboré par spray avant et après traitement thermique (film S055-C3 du tableau 2-3) sont présentés à la figure 2-65. On observe sur le spectre relatif au dépôt amorphe les bandes caractéristiques du solvant et des groupements isopropoxy et acac. On retrouve également une raie fine de faible intensité autour de  $1100\text{ cm}^{-1}$  correspondant au substrat. Entre  $500$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ , on note la présence de bandes larges qui traduisent la vibration des liaisons M-O (M=Y ou Al) au sein de la matrice amorphe.

Après cristallisation (après DRX en température - traitement thermique final de 1 heure à 1000°C), les signaux correspondant aux résidus organiques voient leur intensité fortement diminuer. Toutefois, à l'image de ce qui est observé dans les poudres (voir paragraphe B.1.3), ces bandes sont toujours perceptibles, ce qui peut s'expliquer par la présence de résidus organiques piégés au sein de la matrice cristallisée. Parallèlement, les bandes de vibration caractéristiques des liaisons Al-O et Y-O au sein de la matrice YAG se sont formées entre 500 et 850  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 2-65 :** Spectres ATR (a) d'un film YAG :Tb(20%) amorphe calciné à 200°C élaboré par spray et (b) du même film après cristallisation (calcination finale à 1000°C)

Notons que, dans le cas du spray, les bandes relatives au substrat sont de faibles intensités ou indiscernables, ce qui est lié à l'épaisseur du dépôt, plus importante que dans le cas du trempage-retrait.

#### **En résumé :**

- Les dépôts amorphes présentent les bandes de vibration relatives au solvant et aux groupements isopropydes et acac.
- Après traitement thermique, les bandes caractéristiques des liaisons M-O et Y-O au sein de la matrice YAG sont nettement observables.

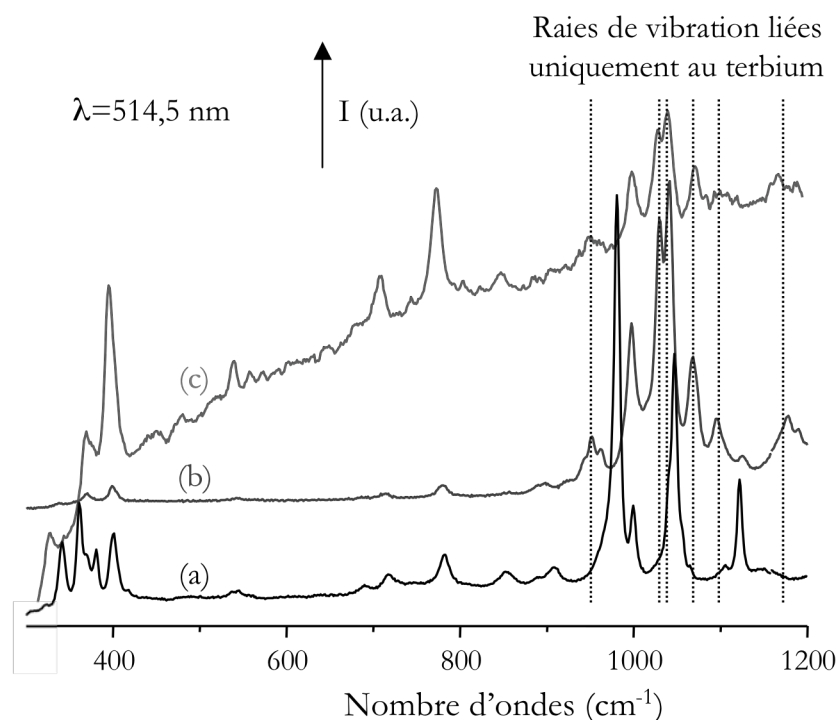
Cette étude par spectroscopie ATR a été complétée par une étude par spectroscopie Raman.

### **B.2.5 Spectroscopie de diffusion Raman**

Afin de mettre en évidence l'éventuelle influence de la mise en forme du matériau sur ses propriétés structurales, des spectres Raman ont été enregistrés sous une excitation à 514,5 nm à la fois sur des films cristallisés YAG :Tb(20%) élaborés par spray et dip-coating et sur les poudres cristallisées

correspondantes (sans phénomène d'interférences dû à la présence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ ). Un film YAG :Tb(20%) amorphe élaboré par dip-coating a également été analysé.

Les spectres Raman d'une poudre YAG :Tb(20%) stabilisée avec acacH et d'une poudre de TAG ( $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), toutes deux cristallisées, ont été analysées et confrontées à la poudre cristallisée non dopée (voir figure 2-66). Ces spectres vont nous servir de références pour l'interprétation des spectres Raman enregistrés sur les films.



**Figure 2-66** : Spectres Raman enregistrés à température ambiante pour des poudres de (a)YAG non dopée, (b)YAG :Tb(20%) et (c)TAG stabilisées et cristallisées

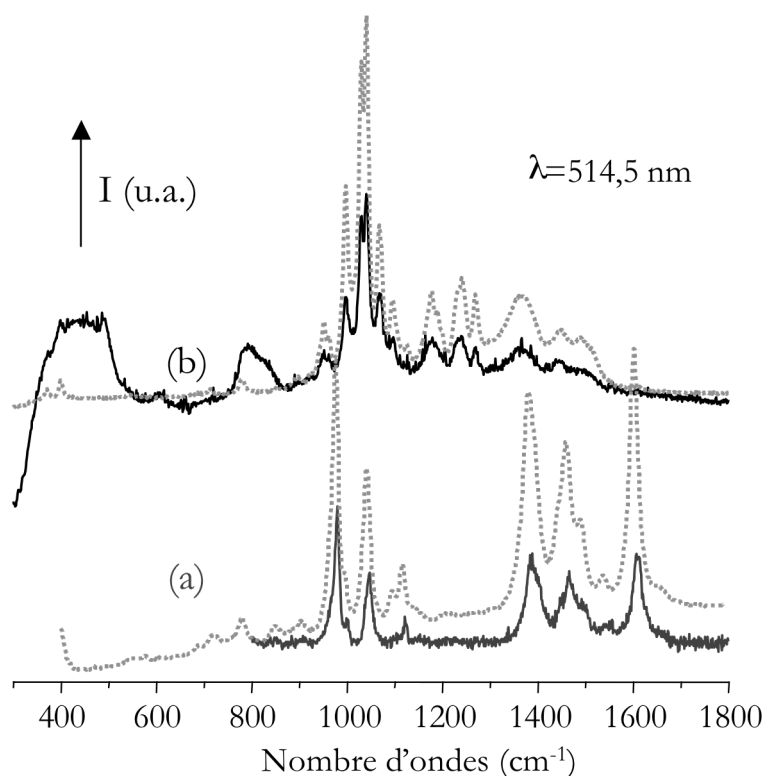
On remarque (figure 2-66) qu'une majorité de bandes, liées à la structure grenat et notamment aux modes de vibration des polyèdres formés par les atomes d'aluminium et d'oxygène, sont présentes sur les trois spectres. Un autre groupe de signaux (mis en valeur par les traits en pointillés) apparaît uniquement sur les spectres des échantillons contenant du terbium (figure 2-66(b) et (c)) : ces raies sont donc liées uniquement au terbium et l'on peut supposer qu'elles sont associées à la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ .

Les résultats concernant les dépôts réalisés par trempage-retrait sont présentés à la figure 2-67.

Sur le spectre relatif au dépôt calciné à 400°C (dépôt amorphe – figure 2-67(a) ligne pleine), on observe des raies de vibration quasiment identiques à celles observées sur le spectre Raman enregistré pour les poudres de YAG non dopées calcinées à 1100°C (figure 2-67(a) en pointillés). Si l'on fait



l'hypothèse que les bandes différenciant les spectres présentés figure 2-66(a) et (b) sont liées à la fluorescence de l'ion  $Tb^{3+}$  au sein de la matrice YAG, le fait de ne pas retrouver ces bandes sur le spectre enregistré sur le dépôt amorphe peut traduire une fluorescence de trop faible intensité pour être détectée par spectrométrie Raman.

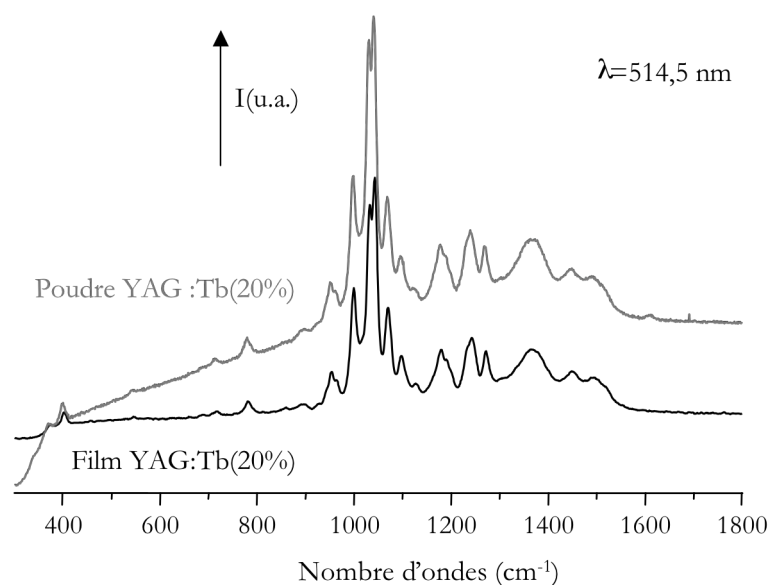


**Figure 2-67** : Spectres Raman enregistrés à température ambiante à partir d'un film (a) amorphe YAG :Tb(20%) réalisé par dip-coating (ligne pleine), (b) du même film cristallisé (ligne pleine). Les spectres Raman enregistrés pour les poudres sont représentés en pointillés pour une poudre YAG non dopée (a) et une poudre YAG :Tb(20%) (b) toutes deux stabilisées par l'acacH ( $R_c=1$ ) et calcinées à 1100°C. Elles ont été ajoutées pour faciliter la comparaison film/poudre

Après traitement thermique, le dépôt cristallisé (figure 2-67(b) ligne pleine) présente un spectre Raman similaire à celui de la poudre YAG :Tb(20%) calcinée à 1100°C (figure 2-67(b) en pointillés) ce qui semble indiquer que l'organisation structurale de la matrice YAG :Tb(20%) déposée sous forme de film par dip-coating et cristallisée est semblable à celle de la matrice YAG :Tb(20%) cristallisée sous forme de poudre. Les larges bandes situées autour de 450  $cm^{-1}$  et 800  $cm^{-1}$  sont attribuables au substrat

quartz<sup>73</sup>. Ces dernières sont observables uniquement pour le film cristallisé du fait de la diminution de l'épaisseur du dépôt liée à la densification du matériau durant la calcination.

Notons que le spectre Raman présenté à la figure 2-67(b) en pointillés est différent de celui enregistré pour la poudre non dopée ((figure 2-67(a) en pointillés) du fait de la présence des bandes liées au terbium, à savoir les bandes relatives à la phase  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (TAG). Nous ne chercherons pas dans ce mémoire de thèse à attribuer ces bandes, le spectre correspondant à la poudre ayant simplement servi de point de comparaison pour le dépôt cristallisé.



**Figure 2-68** : Spectres Raman enregistrés à température ambiante pour un film YAG :Tb(20%) élaboré par spray à partir d'un sol stabilisé et calciné à 1000°C et une poudre YAG :Tb(20%) stabilisée calcinée à 1100°C

Dans le cas du spray, seul un dépôt cristallisé a été analysé. Le spectre Raman enregistré est présenté à la figure 2-68. Il est comparé à celui de la poudre YAG :Tb(20%) stabilisées par l'acacH ( $R_c=1$ ) et calcinée à 1100°C. Le dépôt, quant à lui, a subi un traitement thermique à 1000°C (dépôt S055-C3A du tableau 2-3). Les deux spectres présentent des profils similaires (figure 2-68).

Si l'on compare les dépôts cristallisés élaborés par les deux types de techniques, on note donc une organisation structurale identique qui se traduit par l'apparition des mêmes raies de vibration en Raman. De plus, on peut noter la présence des raies de vibrations liées au substrat uniquement dans le cas du dip-coating, ce qui est une conséquence directe de la faible épaisseur du dépôt déterminée par la

<sup>73</sup> C. Duverger, J.-M. Nedelec, M. Benatsou, M. Bouazaoui, B. Capoen & coll., *J. Mol. Struct.* **480-481**, pp.169-178 (1999)  
« Waveguide Raman spectroscop : a non-destructive tool for the characterization of amorphous thin films »

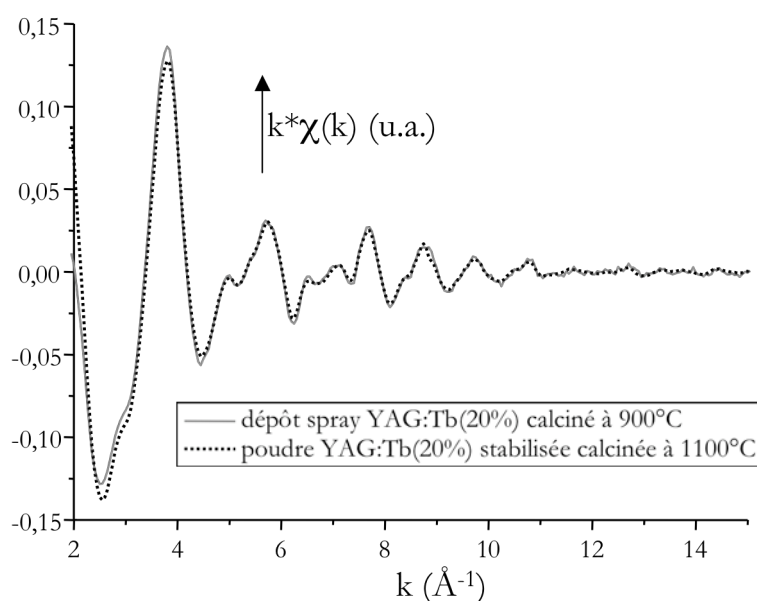
spectroscopie des lignes noires (voir paragraphe B.2.2 de ce chapitre). Ces résultats sont en accord avec les observations faites par IR et DRX.

#### **En résumé :**

- Le dépôt amorphe étudié, élaboré par dip-coating, présente les raies de vibration de la phase YAG non dopée.
- Après traitement thermique, les spectres des dépôts réalisés par trempage-retrait et spray sont similaires à celui de la poudre YAG :Tb(20%) correspondante.

### **B.2.6 Spectroscopie d'absorption X**

L'environnement local de l'yttrium au sein d'un film mince YAG :Tb(20%) élaboré par spray et calciné à 900°C a été étudié par spectroscopie EXAFS au synchrotron italien d'Elettra. Cette étude n'a pu être menée sur le revêtement élaboré par dip-coating en raison de sa trop faible épaisseur. Les oscillations enregistrées à température ambiante sont présentées à la figure 2-69 et comparées à celles obtenues pour la poudre correspondante ( $R_c=1$ ) calcinée à 1100°C.

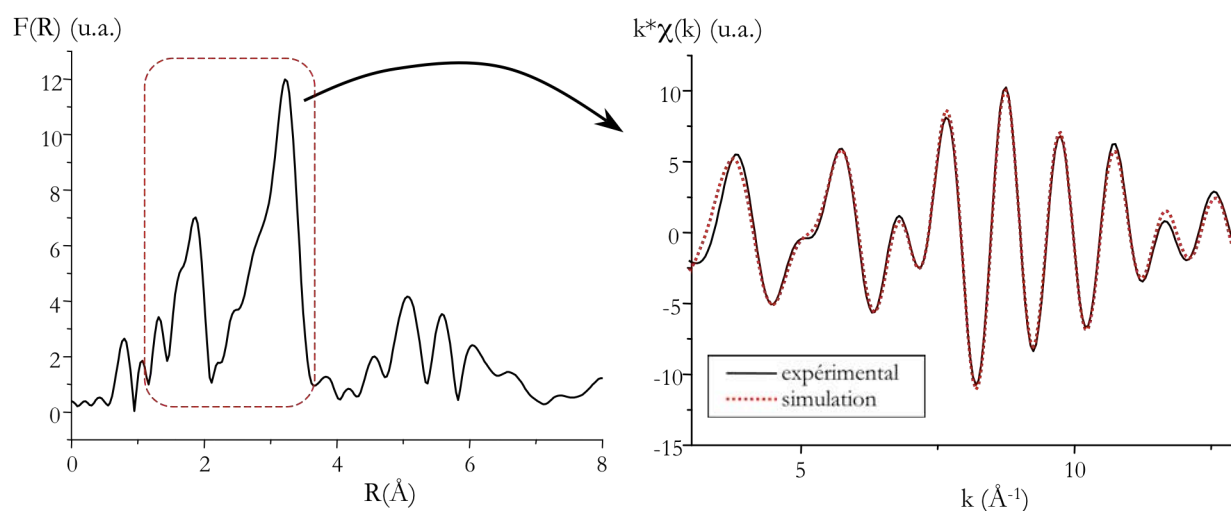


**Figure 2-69** : Oscillations EXAFS enregistrées au seuil K de l'yttrium pour un dépôt YAG :Tb(20%) élaboré par spray et calciné à 900°C ; comparaison avec la poudre calcinée à 1100°C

On remarque que les oscillations EXAFS relatives au film déposé par spray sont similaires à celles de la poudre cristallisée. Afin de vérifier que la mise en forme n'influe pas sur l'environnement local de l'yttrium et du terbium qui le substitue (comme nous l'avons confirmé par l'étude EXAFS menée sur



les poudres), un affinement a été réalisé sur les 6 premières couches d'atomes (entre 1 et 3,8 Å) comme l'illustre la figure 2-70.



**Figure 2-70 :** (a) Module des TF et (b) affinements correspondant aux oscillations EXAFS présentées à la figure 2-69 pour le dépôt YAG :Tb(20%) élaboré par spray

Les paramètres structuraux déduits de cet affinement sont rassemblés dans le tableau 2-15 et correspondent à facteur de résidu de 0,9% environ, ce qui est correct.

Produit	Rétrodiffuseur	N	d (Å)	Sigma (Å)
Film élaboré par spray calciné à 900°C	O	3,6 (4)	2,30 (2,30)	0,076
	O	4,0(4)	2,43 (2,43)	0,090
	Al	1,7 (2)	3,02 (3,00)	0,049
	Al	4,3 (4)	3,36 (3,35)	0,088
	Al	4,5(4)	3,73 (3,67)	0,087
	Y	3,6 (4)	3,65 (3,67)	0,024

**Tableau 2-15 :** Paramètres structuraux déterminés à partir des affinements des signaux EXAFS enregistrés au seuil K de l'yttrium sur le film élaboré par spray YAG :Tb(20%) calciné à 900°C ; les données entre parenthèses sont celles déterminées par Rodic *et al.*<sup>70</sup>

L'analyse de ce tableau nous permet de dire que l'environnement local de l'yttrium dans nos films est similaire à celui observé dans les poudres. Il est donc indépendant de la mise en forme pour les échantillons cristallisés. Etant donné que le terbium se substitue à l'yttrium, on peut émettre l'hypothèse que son environnement local reste le même dans les échantillons cristallisés, quelle que soit la mise en forme utilisée.

**En résumé :**

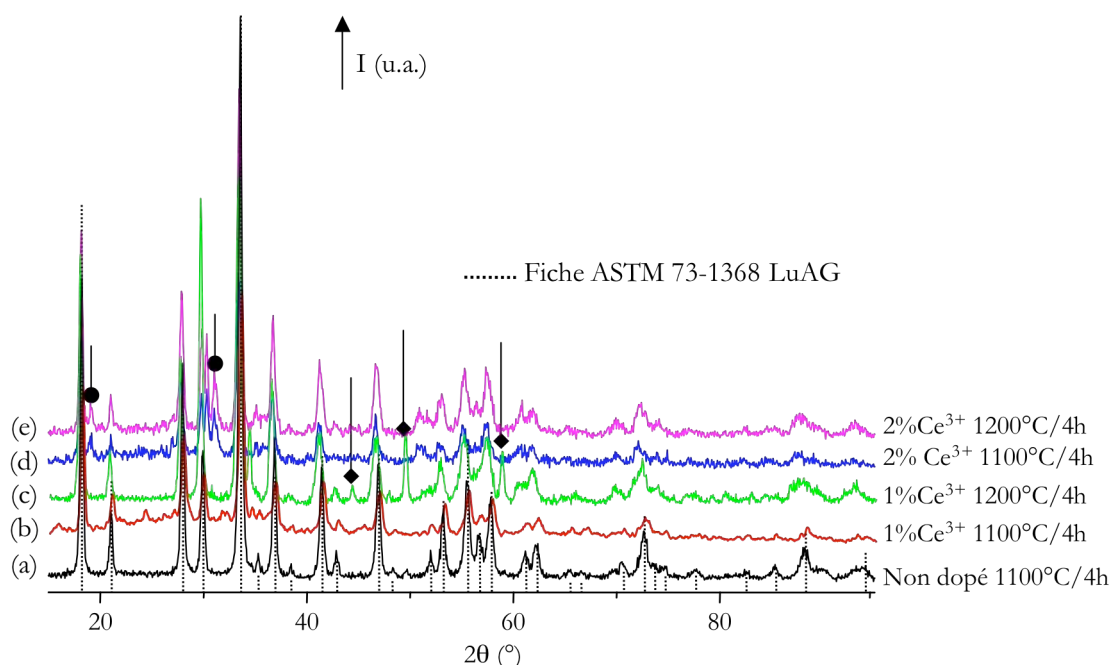
- L'étude par spectroscopie EXAFS menée sur un dépôt élaboré par la technique de spray et cristallisé (calcination à 900°C) a montré que l'environnement local de l'yttrium au sein de ce type d'échantillon est similaire à celui présenté dans les poudres cristallisées.

**B.3 Autres matrices**

Les autres matrices grenats synthétisées au cours de ce travail de thèse ont été élaborées principalement dans le but d'étudier leurs propriétés optiques et de les comparer à celles de la matrice YAG. Les analyses concernant ces matrices et qui seront présentées dans ce chapitre seront donc limitées aux diffractogrammes X.

Notons toutefois que la matrice  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (YGG) a été élaborée dans le cadre d'un projet déposé au synchrotron d'Elettra (Trieste, Italie) afin d'étudier par EXAFS l'environnement local du gallium et par analogie, de déterminer l'environnement local de l'aluminium, et ce au sein des composés obtenus à diverses étapes du processus sol-gel. Les résultats obtenus pour cette matrice n'ont pas encore été exploités dans leur ensemble ; ils seront donc présentés ultérieurement à l'occasion de publications.

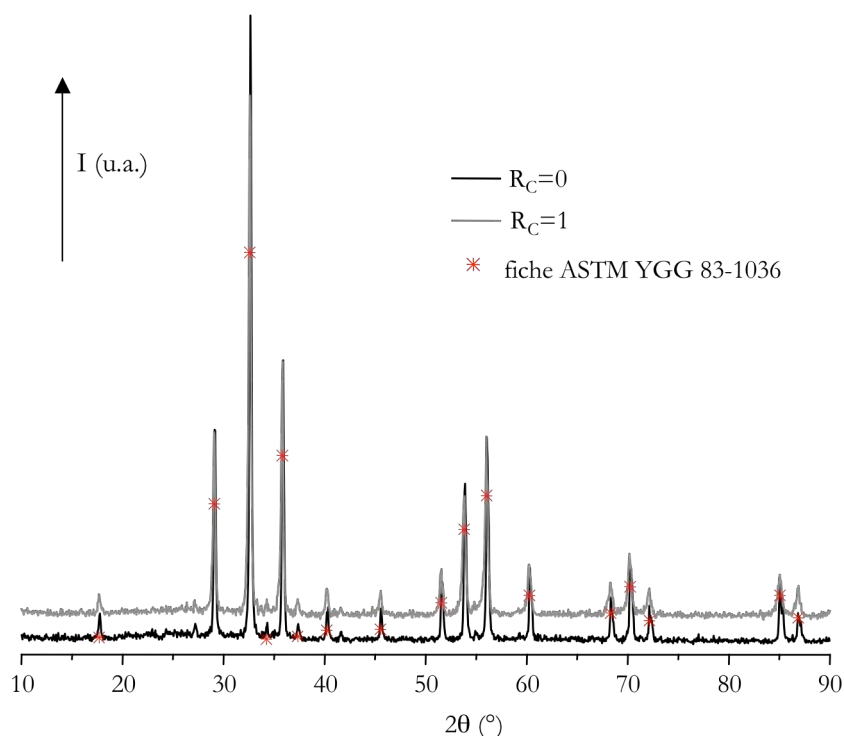
Les diffractogrammes relatifs à la matrice  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG) non dopée et dopée par l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  sont présentés à la figure 2-71.



**Figure 2-71 :** Diffractogrammes X des poudres LuAG non dopées ou dopées par l'ion  $\text{Ce}^{3+}$

Le diffractogramme X relatif à la poudre non dopée calcinée à 1100°C (figure 2-71(a)) correspond à la phase LuAG bien cristallisée. La poudre dopée à 1% en ions  $\text{Ce}^{3+}$  et calcinée à 1100°C (figure 2-71(b)) présente également les pics de diffraction de la phase LuAG uniquement mais la présence d'une large bande autour de 30° ( $2\theta$ ) signale une cristallisation incomplète. Un traitement thermique à une température supérieure (figure 2-71(c)) engendre l'apparition d'une phase parasite non identifiée caractérisée par des pics de diffraction autour de 45°, 50° et 59° ( $2\theta$ ). Dès que le taux de dopage atteint 2% en ions  $\text{Ce}^{3+}$ , la phase LuAG n'est plus obtenue pure (voir (figure 2-71(d) et (e)) : on remarque des pics de diffraction étrangers à la phase LuAG vers 18° et 26°( $2\theta$ ). Ce phénomène s'explique par la très grande différence de rayon ionique entre le lutécium ( $r_{\text{Lu}^{3+}}=0,977\text{\AA}$  en coordinence +VIII) et le cérium ( $r_{\text{Ce}^{3+}}=1,143\text{\AA}$  en coordinence +VIII)<sup>17</sup>. L'introduction d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  entraîne une déformation au sein du réseau et induit des modifications structurales.

La phase  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (YGG) a été principalement synthétisée avec 20% d'ions  $\text{Tb}^{3+}$ . Les diffractogrammes correspondant aux poudres ( $R_c=0$  ou 1) calcinées à 1100°C pendant 4 heures sont présentés à la figure 2-72. Pour les deux types de poudres, on retrouve la phase YGG pure et bien cristallisée : les pics de diffraction observés sont tous attribuables à cette phase (fiche ASTM 83-1036).



**Figure 2-72 :** Diffractogrammes X des poudres YGG :Tb(20%) calcinées 4 heures à 1100°C

## C Conclusion

Au cours de ce chapitre 2, nous avons montré que les matrices grenats de formulation  $A_3B_5O_{12}$  peuvent être synthétisées par le procédé sol-gel en partant de précurseurs alcoxydes. En particulier, la matrice  $Y_3Al_5O_{12}$  non dopée ou dopée par les ions de terres-rares  $Tb^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  est obtenue pure et bien cristallisée après un traitement thermique à 900°C pendant 4 heures comme l'a démontré l'étude par diffraction des rayons X (DRX). Cette température est bien inférieure aux 1500°C requis par les voies classiques de céramisation.

Cette température est encore abaissée lorsque l'acétylacétone (acacH) est ajouté au cours de la synthèse : la cristallisation s'opère alors à une température 100°C inférieure à celle nécessaire quand l'acacH n'est pas ajouté. Cette cristallisation plus précoce a été confirmée par les analyses thermiques menées sur les deux types de composés. De plus, les expériences réalisées en spectroscopies IR/ATR, Raman et RPE ont démontré que les échantillons contenant des groupements acac voient leurs résidus organiques disparaître plus rapidement que les échantillons non stabilisés. Les groupements acac, qui restent en surface des particules, sont pyrolysés en premier puis ce sont les résidus relatifs aux groupements isopropoxo qui sont éliminés.

L'influence de l'acacH sur les propriétés morphologiques et structurales des différents intermédiaires rencontrés au cours du procédé sol-gel (sol, xérogel et poudre amorphe ou cristallisée) ont été étudiés. Ainsi, l'étude morphologique par MET et MEB a révélé le caractère nanoparticulaire des deux types de sols. Toutefois, alors que les échantillons non stabilisés et amorphes présentent des particules primaires généralement plus petites que celles des échantillons stabilisés, ces derniers sont caractérisés par des agrégats de particules bien isolés qui témoignent de l'effet de gêne stérique des groupements acac présents en surface. Après calcination, les poudres issues des xérogels stabilisés dévoilent des particules plus petites, suite à la pyrolyse des groupements organiques. La matrice obtenue dans ce cas paraît plus dense que celle non stabilisée. Ces différences de nanostructures ont été confirmées par une étude réalisée en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).

Enfin, la spectroscopie EXAFS a permis de mettre en évidence le caractère hétérométallique de l'alcoxyde en solution au stade du sol. Les sols apparaissent comme des entités déjà bien structurées vis-à-vis des xérogels. Grâce à l'étude menée sur les poudres, la substitution de l'yttrium par le terbium a été confirmée : l'environnement local du terbium au sein de la matrice YAG est similaire à celui de l'yttrium. La spectroscopie XANES a mis en exergue l'existence du degré d'oxydation +IV du cérium au sein des échantillons YAG :Ce et YAG :Ce,Tb ce qui laisse supposer que les propriétés optiques de nos matériaux pourraient être améliorées (en évitant l'apparition des ions  $Ce^{4+}$ ). Le terbium, quant à lui, se trouve à l'état d'oxydation +III quel que soit le type d'échantillon.

Un autre aspect important de ce travail de thèse concerne la réalisation et la caractérisation de films minces à base de YAG. Ceux-ci ont été élaborés par les techniques de dip-coating et spray et voient l'apparition de la phase YAG cristallisée après un traitement thermique à 900°C seulement. Les différentes analyses menées sur ces deux types de dépôts (IR, Raman, AFM et MEB) ont permis de mettre en évidence leurs propriétés. Les films réalisés par dip-coating sont transparents, de qualité optique et possèdent des propriétés de guides d'ondes (indice de réfraction~1,6 et épaisseur~771 nm). Ils présentent également une rugosité faible et semblent permettre une évacuation plus rapide des résidus organiques. Les dépôts élaborés par spray sont plus épais (plusieurs microns) et plus rugueux et se caractérisent par une nanoporosité importante. L'environnement local de l'yttrium au sein de ce type de dépôt est similaire à celui observé dans les poudres comme l'a démontré l'étude EXAFS effectuée sur un dépôt de YAG :Tb(20%) cristallisé.





# Chapitre 3 : Propriétés optiques

## Sommaire

A	Matrice YAG dopée au terbium.....	213
A.1	Etude des poudres cristallisées .....	214
A.1.1	Etude dans l'ultraviolet et le visible .....	214
A.1.2	Etude dans l'ultraviolet du vide (VUV).....	238
A.2	Etude des films minces.....	246
A.2.1	Etude dans les domaines UV et visible .....	247
A.2.2	Etude dans le domaine VUV .....	251
A.3	Du sol aux poudres cristallisées : étude en température et influence de l'acétylacétone ....	254
A.3.1	Excitation de la fluorescence .....	255
A.3.2	Emission de la fluorescence.....	258
A.3.3	Déclins de la fluorescence.....	262
B	Matrice YAG dopée au cérium .....	265
B.1	Etude des poudres cristallisées .....	266
B.1.1	Etude dans l'ultraviolet et le visible.....	266
B.1.2	Etude dans l'ultraviolet du vide (VUV).....	276
B.2	Etude des couches minces .....	280
C	Matrice codopée au terbium et au cérium .....	282
C.1	Excitation de la fluorescence.....	283
C.2	Emission de la fluorescence.....	284
C.3	Déclin de fluorescence .....	287
D	Conclusion.....	288



## Table des figures

Figure 3-1 : Diagramme d'énergie de l'ion $Tb^{3+}$ au sein de la matrice YAG .....	214
Figure 3-2 : Spectre d'excitation enregistré à 300 K sur une poudre YAG :Tb(20%) calcinée à 1100°C .....	215
Figure 3-4 : Schéma du diagramme d'énergie montrant l'éclatement du niveau $4f^75d$ sous l'effet de l'interaction interélectronique et du couplage spin-orbite (LS signifie Low Spin et HS High Spin).....	216
Figure 3-5 : Schéma des niveaux énergétiques de la configuration 5d de l'ion $Tb^{3+}$ en considérant le couplage défini par Yanase puis le couplage spin-orbite .....	218
Figure 3-7 : Spectre d'excitation enregistré à 300 K sur une poudre YAG :Tb(20%) calcinée à 1100°C comparé aux bandes d'émission caractéristiques de plusieurs DELs .....	218
Figure 3-8 : Spectres d'excitation enregistrés à 300K sur des poudres YAG :Tb(x%) calcinées à 1100°C.....	219
Figure 3-9 : Spectre d'émission de la fluorescence du $Tb^{3+}$ dans la poudre YAG :Tb(10%) calcinée 4h à 1100°C enregistré à 300 K sous une excitation à 277 nm .....	221
Figure 3-10 : Spectres d'émission haute résolution de la fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ (bandes relatives aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ) dans une poudre YAG :Tb(10%) calcinée à 1100°C (excitation à 277 nm).....	222
Figure 3-12 : Spectre d'émission de la fluorescence du $Tb^{3+}$ dans la poudre YAG :Tb(0,1%) calcinée 4h à 1100°C enregistré à 300 K sous une excitation à 277 nm .....	224
Figure 3-14 : Spectres d'émission haute résolution de la fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ (bandes relatives aux transitions $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ) dans une poudre YAG :Tb(0,1%) calcinée à 1100°C (excitation à 277 nm).....	224
Figure 3-16 : Spectres d'émission de fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ enregistrés à 300K et sous une excitation à 302,5 nm à partir de poudres YAG :Tb(x%) calcinées 4 heures à 1100°C.....	226
Figure 3-17 : Evolution du rapport des aires des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ et $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ en fonction du taux d'ions dopants $Tb^{3+}$ (enregistrements à 300 K sous excitation UV) .....	227
Figure 3-18 : Evolution de l'intensité relative de luminescence de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ en fonction du taux d'ions dopants $Tb^{3+}$ (enregistrements à 300 K sous excitation UV) .....	228
Figure 3-19 : Représentations semi-logarithmiques des déclins de fluorescence de la transition $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ de l'ion $Tb^{3+}$ dans des poudres de YAG calcinées à 1100°C et dopées à (a)0,1%, (b)0,4% et (c)1% en ions $Tb^{3+}$ ; (d)paramètres associés à chaque échantillon.....	229
Figure 3-20 : Représentations semi-logarithmiques des déclins de fluorescence de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion $Tb^{3+}$ dans des poudres de YAG calcinées à 1100°C et dopées à (a)0,1% et (b)1% en ions $Tb^{3+}$ ; (c)paramètres associés à chaque échantillon.....	231
Figure 3-21 : Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ au sein de poudres YAG :Tb calcinées à 1100°C pendant 4 heures (enregistrement à 300K sous excitation bleue).....	232
Figure 3-22 : Evolution de l'intensité relative de luminescence de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ en fonction du taux d'ions dopants $Tb^{3+}$ (enregistrements à 300 K sous excitation bleue).....	233
Figure 3-23 : Représentations semi-logarithmiques des déclins de fluorescence de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion $Tb^{3+}$ dans des poudres de YAG :Tb(x%) calcinées à 1100°C.....	234
Figure 3-24 : Spectres d'émission de la fluorescence de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion $Tb^{3+}$ dans les poudres YAG :Tb(10%) et YGdAG :Tb(10%) calcinées à 1100°C .....	235

Figure 3-25 : Spectres (a) d'excitation et (b) d'émission de la fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ au sein d'une poudre YGG :Tb(20%) calcinée à 1100°C (enregistrements à 300K) .....	236
Figure 3-27 : Evolution des rendements relatifs de luminescence des matrices YGG :Tb(20%) et YAG :Tb(20%) calcinées à 1100°C avec la longueur d'onde d'excitation .....	237
Figure 3-28 : Spectres d'excitation des poudres (a)YAG :Tb(1%) et (b)YAG :Tb(20%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures .....	238
Figure 3-29 : Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ enregistrés à 300K sous excitation à 180 nm pour les poudres (a)YAG :Tb(1%) et (b)YAG :Tb(20%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures .....	240
Figure 3-30 : Evolution de l'intensité relative d'émission de la bande correspondant à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ du $Tb^{3+}$ en fonction de la concentration molaire en terbium .....	241
Figure 3-31 : Spectres d'émission de poudres YAG :Tb(x%) calcinées à 1100°C ( $\lambda_{exc}=147$ nm et T=300K) comparés à celui d'un luminophore commercial P1G1S .....	242
Figure 3-32 : Déclins de fluorescence de poudres YAG :Tb(x%) calcinées à 1100°C ( $\lambda_{exc}=147$ nm, $\lambda_{ém}=544$ nm et T=300K) comparés à celui du luminophore commercial P1G1S .....	243
Figure 3-33 : Spectres d'excitation ( $\lambda_{ém}=544$ nm) et spectres d'émission ( $\lambda_{exc}=180$ nm) enregistrés à 300 K pour les poudres (a)YAG :Tb(20%), (b) YGdAG :Tb(20%) et (c) YAG :Tb(20%),Ce(1%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures .....	244
Figure 3-34 : Spectre d'émission de l'échantillon YAG :Tb(20%),Ce(1%) sous excitation VUV à 300 K .....	246
Figure 3-35 : Spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ dans un film YAG :Tb(5%) élaboré par spray et calciné à 1000°C ; comparaison avec le spectre d'excitation de la poudre correspondante calcinée à 1100°C (enregistrements à 300 K) .....	247
Figure 3-36 : Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ dans un film YAG :Tb(5%) élaboré par spray cristallisé (calcination à 1000°C) enregistré à 300K sous excitation bleue.....	248
Figure 3-37 : Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ dans les films YAG :Tb(20%) élaborés par dip-coating ((a)amorphe (400°C) et (b) cristallisé (1000°C) à 300K sous excitation UV .....	249
Figure 3-32 : Photographie d'un revêtement YAG :Tb(20%) calciné à 400°C (a) sans excitation et (b) sous excitation à 254 nm (lampe à mercure) .....	250
Figure 3-33 : Représentation semi-logarithmique du déclin de fluorescence de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion $Tb^{3+}$ dans un film mince YAG :Tb(5%) élaboré par spray et cristallisé (calcination à 1000°C) .....	251
Figure 3-41 : Spectres d'excitation de la fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ enregistrés à 300 K en monitorant la raie $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ( $\lambda_{ém}=544$ nm) pour (a) un substrat quartz et des films YAG :Tb(20%) élaborés par dip-coating ((b) amorphe – 400°C et (c) cristallisé – 1000°C) et (d)spray (cristallisé – calcination à 900°C) .....	252
Figure 3-35 : Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ dans les films YAG :Tb(20%) élaborés par dip-coating ((a)amorphe – 400°C et (b) cristallisé – 1000°C) et (c) par spray (cristallisé – calcination à 900°C) enregistrés à 300K .....	253
Figure 3-36 : Spectres d'excitation de sols YAG :Tb(20%) stabilisé ( $R_C=1$ ) et non stabilisé ( $R_C=0$ )– enregistrement réalisé à 300K en monitorant la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion $Tb^{3+}$ ( $\lambda_{ém}=544$ nm) .....	255
Figure 3-37 : Spectres d'excitation des poudres YAG :Tb(20%) non stabilisées ( $R_C=0$ ) et calcinées à différentes températures – enregistrements réalisés à 300K en monitorant la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion $Tb^{3+}$ ( $\lambda_{ém}=544$ nm) .....	257
Figure 3-38 : Spectres d'excitation des poudres YAG :Tb(20%) stabilisées ( $R_C=1$ ) et calcinées à différentes températures – enregistrements réalisés à 300K en monitorant la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion $Tb^{3+}$ ( $\lambda_{ém}=544$ nm) .....	258
Figure 3-40 : Spectres d'émission enregistrés à 300K pour différents types d'échantillons YAG :Tb(20%) sous excitation bleue.....	259

Figure 3-41 : Rendements relatifs de luminescence déterminés sous excitation bleue pour des sols, xérogels et poudres cristallisées calcinées à 1100°C pendant 4h .....	260
Figure 3-42 : Rendements relatifs de luminescence déterminés sous excitation UV pour des poudres YAG :Tb(20%) calcinées à différentes températures pendant 4h .....	260
Figure 3-43 : Spectres d'émission sous excitation à 277 nm ( $T=300$ K) de poudres YAG :Tb(20%) calcinées à 600°C pendant 4h .....	261
Figure 3-44 : Représentation semi-logarithmique des déclins de fluorescence de l'ion $Tb^{3+}$ enregistrés à 300K en monitorant la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ sous excitation à 484 nm dans les échantillons non stabilisés ( $R_C=0$ ) YAG :Tb(20%) (a)poudre calcinée à 1100°C, (b)xérogel et (c)sol .....	262
Figure 3-45 : Evolution des déclins de fluorescence à 300 K de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion $Tb^{3+}$ sous excitation à 484 nm selon le taux de dopage en ions $Tb^{3+}$ .....	264
Figure 3-46 : Diagramme schématique représentant les niveaux d'énergie ainsi que la structure de bande d'un monocristal YAG : $Ce^{3+}$ .....	265
Figure 3-47 : (a)Spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion $Ce^{3+}$ dans une poudre YAG :Ce(1%) calcinée à 1100°C et (b)signal d'émission caractéristique d'une DEL bleue classique à base de GaN.....	267
Figure 3-48 : Spectres d'émission enregistrés sous excitation UV (254 nm) à 300K pour les poudres YAG :Ce(x%) calcinées à 1100°C.....	268
Figure 3-49 : Spectres d'émission enregistrés sous excitation UV (330 nm) à 300K pour les poudres YAG :Ce(x%) calcinées à 1100°C.....	269
Figure 3-50 : (a)Spectres d'émission de la fluorescence du $Ce^{3+}$ enregistrés sous excitation bleue à 300K pour les poudres YAG :Ce(x%) calcinées à 1100°C et (b) évolution du rendement relatif de luminescence de ces poudres en fonction du taux d'ions $Ce^{3+}$ .....	270
Figure 3-51 : Déclin de la fluorescence des transitions $5d \rightarrow ^2F_j$ de l'ion $Ce^{3+}$ dans une poudre YAG :Ce(1%) sous excitation UV à 300 K.....	271
Figure 3-52 : Diagramme schématique de l'effet des joints de grain sur la structure de bandes de l'ion $Ce^{3+}$ dans la matrice YAG sous forme de céramique .....	273
Figure 3-53 : (a) Spectres d'excitation enregistrés à 300K pour les poudres (1) LuAG :Ce(1%), (2) YAG :Ce(1%) et (3) YAG :Ce(1%),Tb(20%) et (b) spectres d'émission correspondants sous excitation bleue .....	274
Figure 3-54 : Spectres d'émission enregistrés à 300 K sous excitation UV pour les poudres YAG :Ce(1%) et LuAG :Ce(1%) calcinées 4h à 1100°C .....	275
Figure 3-55 : Spectres d'excitation des poudres (a)YAG :Ce(0,5%) et (b)YAG :Ce(2%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures .....	276
Figure 3-57 : Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion $Ce^{3+}$ dans la poudre YAG :Ce(0,5%) enregistrés sous une excitation de 173 nm à (a)300K et (b)8K ; déconvolution du signal obtenu à 8K.....	277
Figure 3-58 : Evolution du rendement relatif de luminescence des poudres YAG :Ce(x%) calcinées à 1100°C pendant 4h sous excitation à 173 nm .....	278
Figure 3-59 : Déclins de luminescence de l'ion $Ce^{3+}$ dans la poudre YAG :Ce(0,5%) calcinée à 1100°C enregistrés sous excitation à 173 nm en monitorant les transitions $5d \rightarrow 4f$ .....	279
Figure 3-61 : Spectre d'excitation enregistré à 300 K pour le film YAG :Ce(1%) élaboré par spray et calciné à 1000°C (échantillon S048-C1 du tableau 2-3) .....	281
Figure 3-62 : Spectre d'émission à 300K du film YAG :Ce(1%) élaboré par spray sous $\lambda_{exc}=173$ nm et déconvolution en gaussiennes correspondante .....	282

---

Figure 3-64 : Spectres d'excitation enregistrés à 300K pour les poudres (1)YAG :Tb(20%), (2)YAG :Ce(1%) et (3)YAG :Tb(20%),Ce(1%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures .....	283
Figure 3-65 : Spectres d'émission des poudres YAG :Ce(1%), Tb(x%) enregistrés à 300K sous excitation à 450 nm .....	284
Figure 3-66 : Spectres d'émission des poudres YAG :Ce(1%), Tb(x%) enregistrés à 300K sous excitation à 340 nm .....	285
Figure 3-67 : Spectres d'émission des poudres YAG :Ce(1%), Tb(x%) enregistrés à 300K sous excitation à 277 nm .....	286
Figure 3-68 : Diagrammes des coordonnées de configuration du $Ce^{3+}$ (a) et du $Tb^{3+}$ (b) .....	287
Figure 3-69 : Représentation semi-logarithmique du déclin de la fluorescence à 300K enregistré pour la poudre YAG :Ce(1%),Tb(20%) ; constantes de temps déterminées pour les échantillons YAG :Ce(1%),Tb(20%) et YAG :Ce(1%) .....	288

## Table des tableaux

Tableau 3-1 : Positions et attribution des différentes bandes d'émission de fluorescence de l'ion $\text{Tb}^{3+}$ observées sur les spectres d'émission d'une poudre YAG :Tb(10%) (excitation à 277 nm et $T=300\text{K}$ ) .....	223
Tableau 3-2 : Positions et attribution des différentes bandes d'émission de fluorescence de l'ion $\text{Tb}^{3+}$ observées sur les spectres d'émission d'une poudre YAG :Tb(0,1%) (excitation à 277 nm et $T=300\text{K}$ ) .....	225
Tableau 3-4 : Positions des bandes d'absorption des spectres d'excitation présentés à la figure 3-33.....	244
Tableau 3-5 : Evolution des durées de vie de la fluorescence à 300K de la transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ de l'ion $\text{Tb}^{3+}$ selon le type d'échantillon et la concentration en ions dopants .....	263
Tableau 3-6 : Durées de vie de la fluorescence issue des niveaux 5d du $\text{Ce}^{3+}$ au sein de poudres YAG :Ce(X%) calcinées à $1100^\circ\text{C}$ déterminées par un ajustement multi-exponentiel.....	272
Tableau 3-7 : Paramètres de la déconvolution en deux fonctions gaussiennes réalisée sur le signal enregistré à 8K présenté à la figure 3-57.....	278
Tableau 3-8 : Durées de vie de la luminescence des transitions 5d $\rightarrow$ 4f de l'ion $\text{Ce}^{3+}$ sous excitation à 173 nm au sein de la poudre YAG :Tb(0,5%) calcinée à $1100^\circ\text{C}$ .....	279
Tableau 3-10 : Paramètres de déconvolution du spectre d'émission présenté à la figure 3-62.....	282

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 1, l'objectif principal de ce travail de thèse était d'élaborer des luminophores susceptibles d'être utilisés dans une nouvelle génération de lampes propres. Notre choix s'est porté sur la matrice  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) du fait de ses bonnes propriétés physico-chimiques et optiques lorsqu'elle est activée par des ions de terres-rares comme le  $\text{Ce}^{3+}$  et le  $\text{Tb}^{3+}$  auxquels nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail. Ces matrices présentent des domaines d'absorption en bonne adéquation avec les répartitions spectrales des sources d'excitation « propres » envisagées pour remplacer le mercure dans les lampes.

Nous allons voir dans ce chapitre 3 les propriétés optiques de ces matrices (spectres d'excitation, spectres d'émission, déclins de fluorescence). Nous nous intéresserons au comportement de ces dernières sous différentes longueurs d'ondes d'excitation correspondant aux solutions envisagées au cours du chapitre 1 à savoir le plasma Xe-Ne (excitation dans le domaine de l'ultraviolet du vide ou VUV) et les DELs (excitations dans l'ultraviolet et le visible). Pour chaque type d'excitation, nous essaierons de déterminer quelles sont les concentrations en ions dopants conduisant aux meilleures performances optiques.

Les spectres d'excitation, d'émission et les déclins de fluorescence des ions  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  dans les matrices grenats étudiées ont été enregistrés entre 8 K et 300 K. Les dispositifs expérimentaux utilisés sont décrits en annexes (pages 331 et suivantes).

Notons dès à présent que les matériaux étudiés dans ce chapitre sont les mêmes que ceux présentés lors du chapitre précédent ; ils ont été élaborés par le procédé sol-gel.

## A Matrice YAG dopée au terbium

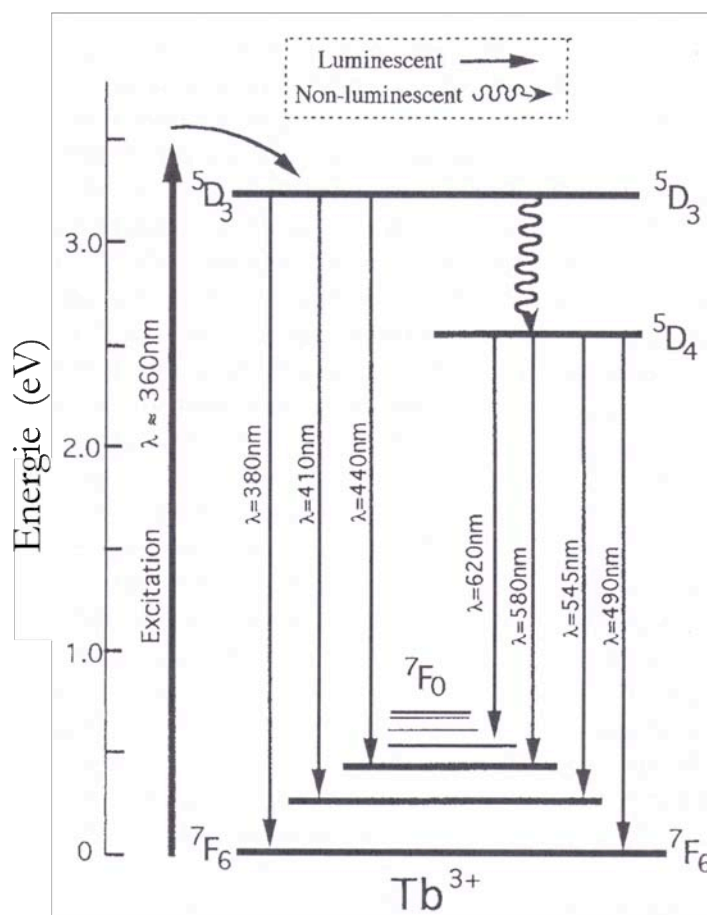
Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 1, la matrice YAG :Tb est un luminophore bien connu<sup>1</sup> caractérisé par une intense fluorescence verte, induite notamment par la transition d'émission  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ . A titre de rappel et afin de favoriser la compréhension des mécanismes de luminescence, le diagramme d'énergie de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  au sein de la matrice YAG est illustré à la figure 3-1.

D'après ce diagramme, le spectre d'émission de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  excité à une longueur d'onde adéquate doit présenter deux groupes de bandes d'émission situées dans les domaines du bleu et du vert et correspondant aux transitions issues des niveaux  $^5\text{D}_3$  et  $^5\text{D}_4$  respectivement.

Les différents intermédiaires rencontrés au cours du procédé sol-gel (sol, xérogel et poudres amorphes et cristallisées) ainsi que les dépôts élaborés par les techniques de trempage-retrait et pulvérisation ont été étudiés dans les domaines du VUV, de l'UV et du visible.

---

<sup>1</sup> G. Blasse & B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.



**Figure 3-1** : Diagramme d'énergie de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  au sein de la matrice  $\text{YAG}^2$

## A.1 Etude des poudres cristallisées

### A.1.1 Etude dans l'ultraviolet et le visible

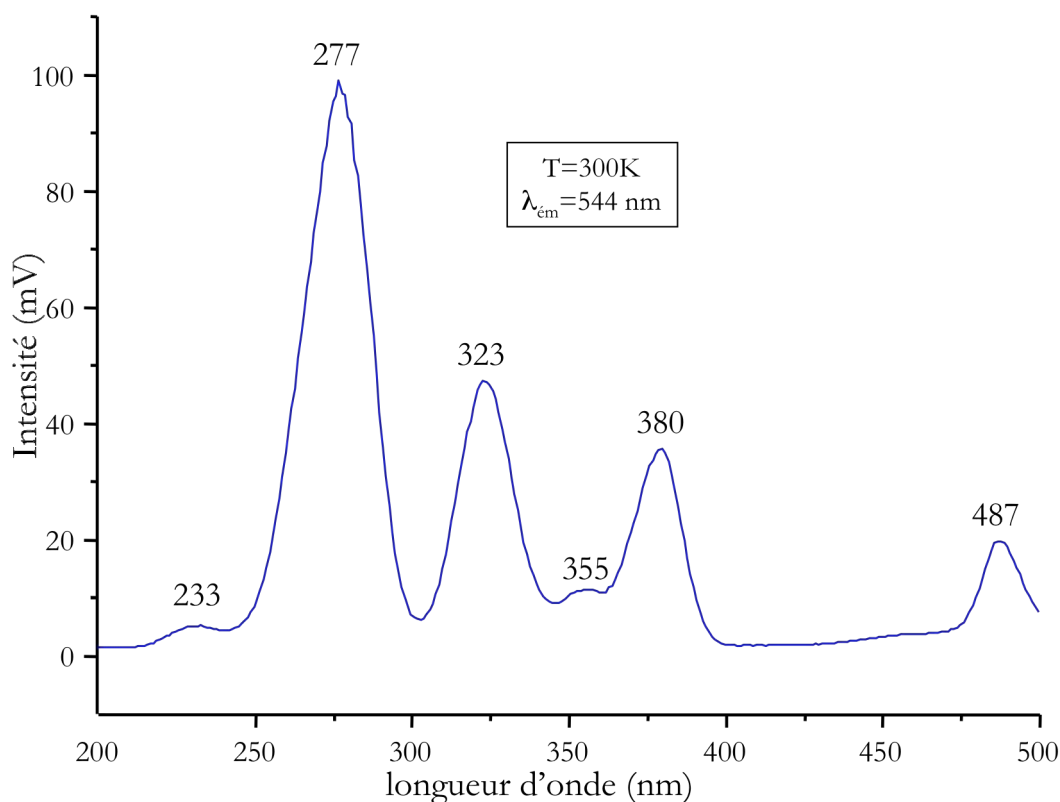
#### A.1.1.a) Excitation de la fluorescence

D'après la littérature<sup>1,3</sup>, la bande d'émission de la fluorescence la plus intense dans les composés dopés par l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  est celle correspondant à la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  située vers 544 nm ce qui leur confèrent une fluorescence verte. Par conséquent, les spectres d'excitation présentés au cours de ce chapitre et concernant les phases dopées au  $\text{Tb}^{3+}$  ont été enregistrés en fixant la longueur d'onde d'émission à 544 nm.

<sup>2</sup> K. Tonooka & O. Nishimura, *J. Mater. Sci.* **34**, pp.5039-5044 (1999) « Effect of calcination temperature on the luminescence properties of Tb-doped borosilicate glasses »

<sup>3</sup> D.J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent & J.L. Glasper, *Solid State Commun.* **36**, pp.691-693 (1980) « Comparison of theoretical and measured efficiencies for  $\text{Tb}^{3+}$ -activated garnet oxide phosphors »

Le spectre d'excitation enregistré à 300K sur une poudre YAG :Tb(20%) calcinée à 1100°C pendant 4 heures est présenté à la figure 3-2. Ce spectre a été réalisé à l'aide d'un montage comprenant une lampe au xénon, deux monochromateurs et un photomultiplicateur (voir en Annexes page 333).



**Figure 3-2 :** Spectre d'excitation enregistré à 300 K sur une poudre YAG :Tb(20%) calcinée à 1100°C

On observe plusieurs bandes d'absorption sur la figure 3-2, les bandes les plus intenses se situant à 277, 323, 380 et 487 nm. Les signaux à 380 et 487 nm sont caractéristiques des transitions  $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$  et  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  respectivement<sup>4,5</sup>. Les bandes observées à 277 nm et 323 nm sont attribuables à l'excitation des électrons du niveau fondamental vers les niveaux excités  $5d^{5,6,7,8,9}$ . En effet, les ions  $Tb^{3+}$  possèdent

<sup>4</sup> D. Zakaria, *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont II, soutenue publiquement le 13 septembre 1991.

<sup>5</sup> Y. Zhou, J. Lin, M. Yu, S. Wang & H. Zhang, *Mater. Lett.* **56**, pp.628-636 (2002) « Synthesis-dependent luminescence properties of  $Y_3Al_5O_{12}:Re^{3+}$  (Re = Ce, Sm, Tb) phosphors »

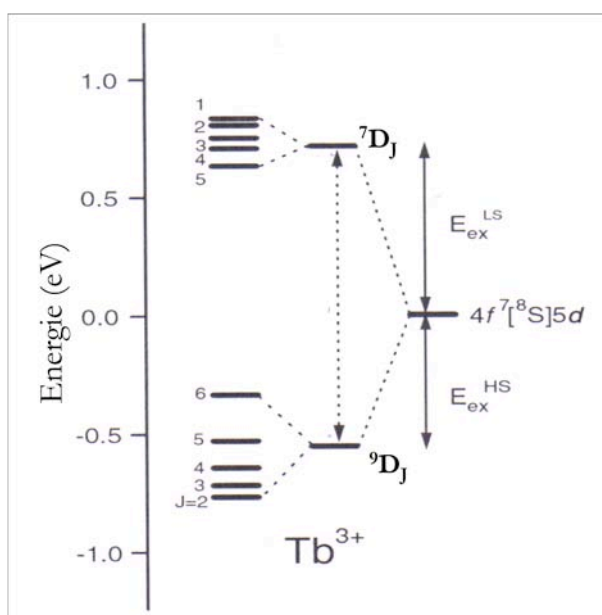
<sup>6</sup> C.H. Park, S.J. Park, B.Y. Yu, H.S. Bae, C.H. Kim, C.H. Pyun and G.Y. Hong, *J. Mater. Sci. Lett* **19**, pp.335-338 (2000) « VUV excitation of  $Y_3Al_5O_{12} : Tb$  phosphor prepared by a sol-gel process »

<sup>7</sup> D. Zhou, D. He, Z. Liang & T. Hou, *J. Lumin* **122-123**, pp.993-996 (2007) « Vacuum ultraviolet optical properties of  $MO-Y_2O_3-B_2O_3:Re$  (M=Mg,Sr; Re=Eu,Tb,Ce,Gd) »

<sup>8</sup> A. Mayolet, W. Zhang, E. Simoni, J.C. Krupa and P. Martin, *Opt. Mater.* **4**, pp.757-769 (1995) « Investigation in the VUV range of the excitation efficiency of the  $Tb^{3+}$  ion luminescence in  $Y_3(Al_xGa_y)_5O_{12}$  host lattices »



une configuration électronique  $[\text{Xe}]4f^8$  pour laquelle le niveau fondamental est le niveau  $^7F_6$  (voir figure 3-1). Les niveaux excités  $[\text{Xe}]4f^75d$  se caractérisent par deux états de spins<sup>10</sup> : un état de haut spin  $^9D_J$  (ou  $^9E$  selon les notations utilisées) et un autre de bas spin  $^7D_J$  (ou  $^7E$ ) avec  $J = 0, 1, 2, 3, 4$  ou  $5$ . Selon la règle de Hund<sup>11</sup>, les niveaux  $^7E$  sont plus hauts en énergie que les niveaux  $^9E$ . Par conséquent, les spectres d'excitation enregistrés sur des matrices dopées en ions  $\text{Tb}^{3+}$  présentent généralement deux groupes de bandes d'absorption : le premier, correspondant aux transitions autorisées de spin vers le niveau  $^7E$ , situé à haute énergie (ou dans les domaines des basses longueurs d'ondes) et le second, relatif aux transitions interdites de spin vers le niveau  $^9E$  à basse énergie (hautes longueurs d'ondes), selon la règle de sélection  $\Delta S = 0$ <sup>8</sup> (voir figure 3-3).



**Figure 3-3** : Schéma du diagramme d'énergie montrant l'éclatement du niveau  $4f^7 5d$  sous l'effet de l'interaction interélectronique et du couplage spin-orbite<sup>10</sup> (LS signifie Low Spin et HS High Spin)

En théorie, l'éclatement du niveau  $5d$  est tel que les bandes situées à 277 et 323 nm (basses énergies) devraient être attribuées aux transitions  $^7F_6 \rightarrow ^9D_3$  et  $^7F_6 \rightarrow ^9D_2$  respectivement<sup>10</sup>. Or, on peut noter que la bande à 277 nm est très intense alors qu'elle est sensée représenter une transition interdite. Afin d'expliquer ce comportement, appuyons-nous sur les travaux d'A. Mayolet et de ses

<sup>9</sup> X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, S. Yang & I.R. Boughton, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, pp.201-205 (2005) « Solvothermal synthesis and luminescent properties of YAG :Tb nano-sized phosphors »

<sup>10</sup> P. Dorenbos, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, pp.6249-6268 (2003) « Exchange and crystal-field effects on the  $4f^n 5d$  levels of  $\text{Tb}^{3+}$  »

<sup>11</sup> E. Nazaka, *J. Lumin.* **100**, pp.89-96 (2000) « The lowest  $4f$ -to- $5d$  and charge-transfer transitions of rare earth ions in  $\text{YPO}_4$  hosts »

collaborateurs<sup>8</sup> qui ont attribué le signal à 277 nm à la transition permise  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7D_5$  qui masquerait la transition interdite  ${}^7F_6 \rightarrow {}^9D_3$  suite à un recouvrement entre niveaux énergétiques. Dorenbos<sup>10</sup>, quant à lui, attribue la transition à 277 nm à une transition permise du niveau  ${}^7F_6$  vers les niveaux de bas-spin, c'est-à-dire les niveaux  ${}^7D_j$ . La bande d'absorption située à 323 nm est, quant à elle, bel et bien caractéristique de la transition interdite  ${}^7F_6 \rightarrow {}^9D_2$ <sup>5,8,10</sup>.

Par ailleurs, deux signaux de faible intensité sont observables à 233 et 355 nm. On peut émettre l'hypothèse que ce dernier (à 355 nm) soit lié aux transitions  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_j$  avec  $J < 3$ <sup>4</sup> tandis que le signal de faible intensité enregistré autour de 233 nm correspond également aux transitions  $4f^8-4f^75d$  et plus exactement à la transition permise  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7D_4$ <sup>8,10</sup>. On peut alors s'étonner que cette bande d'excitation soit de si faible intensité comparée à la bande d'absorption située à 277 nm (qui toutefois résulte du recouvrement des transitions  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7D_5$  et  ${}^7F_6 \rightarrow {}^9D_3$ ). Cela peut s'expliquer par le fait que l'on se situe à la limite du domaine étudié, la correction du spectre réalisée à l'aide de salicylate de sodium n'est peut-être pas correcte. Une autre hypothèse, suggérée par Nieuwesteeg *et al.*<sup>12</sup>, permet également d'expliquer le rapport d'intensité entre les deux bandes d'absorption situées à 233 et 277 nm: ils associent ces signaux aux transitions  ${}^7F_6 \rightarrow {}^9T_2$  et  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7E$  respectivement, le niveau  ${}^9T_2$  étant décrit comme un niveau d'énergie supérieure à celle du niveau  ${}^7E$  comme l'illustre la figure 3-4. La bande d'émission localisée à 233 nm correspondrait alors à une transition interdite, ce qui va à l'encontre de l'étude plus récente menée par Dorenbos<sup>10</sup> qui associe ce signal à la transition  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7D_4$  (voir figure 3-3 page 216). Il paraît difficile de trancher; expérimentalement, cela serait possible si l'on pouvait réaliser des spectres résolus dans le temps dans cette gamme de longueurs d'onde.

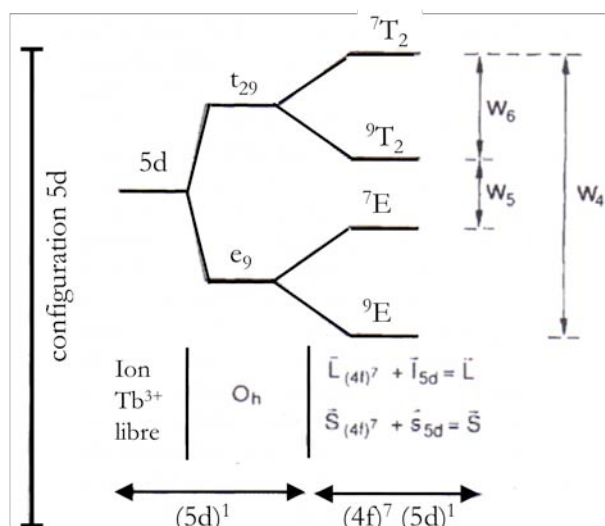
Cette étude montre que nos matériaux sont combinables avec des diodes électroluminescentes émettant dans le domaine de l'UV (voire du « Deep Ultraviolet » DUV) ou du bleu comme l'illustre la figure 3-5 où sont représentés le spectre d'excitation précédemment analysé ainsi que les bandes d'émission caractéristiques de plusieurs DELs<sup>13,14,15</sup>. On voit que les principales bandes d'absorption du YAG :Tb(20%) coïncident très bien avec les bandes d'émission des DELs représentées, ce qui semble prometteur pour l'utilisation de nos composés dans les lampes basées sur les DELs.

<sup>12</sup> K.J.B.M. Nieuwesteeg, R. Raue & W. Busselt, *J. Appl. Phys.* **68**, pp.6044-6057 (1990) « On the saturation of Tb phosphors under cathode-ray excitation. I-Excited-state absorption in Tb-activated phosphor powders »

<sup>13</sup> [www.nichia.com/fr](http://www.nichia.com/fr)

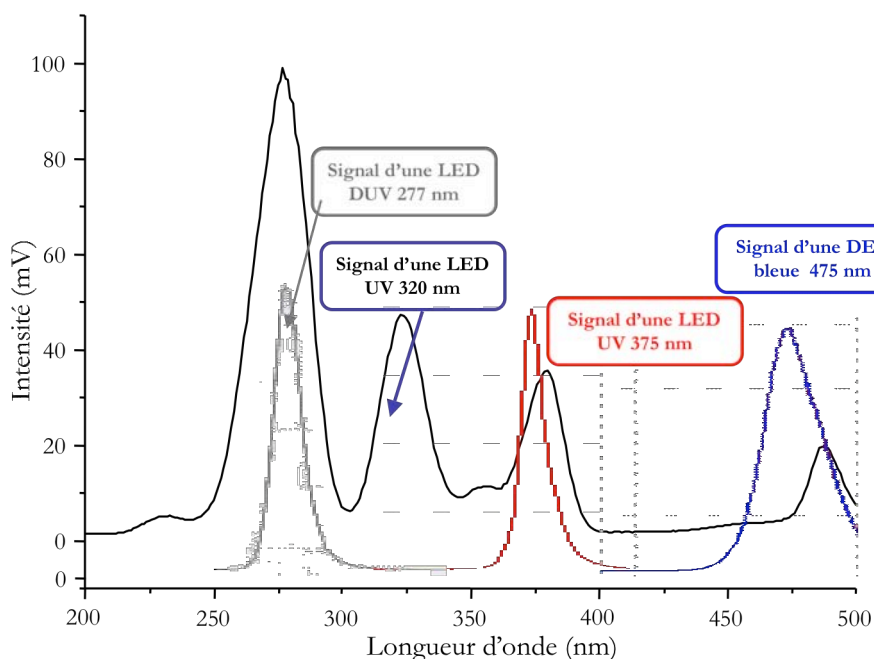
<sup>14</sup> A.A. Allerman, M.H. Crawford, A.J. Fischer, K.H.A. Bogart, S.R. Lee & coll., *J. Cryst. Growth* **272**, pp. 227-241 (2004) « Growth and design of deep-UV (240-290 nm) light emitting diodes using AlGaIn alloys »

<sup>15</sup> A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, S.R. Darvish, P. Kung & coll., *Opto-Electron. Rev.* **10**, pp.287-289 (2002) « 280 nm UV LEDs grown on HVPE GaN substrates »



**Figure 3-4** : Schéma des niveaux énergétiques de la configuration 5d de l'ion  $Tb^{3+}$  en considérant le couplage défini par Yanase<sup>16</sup> puis le couplage spin-orbite

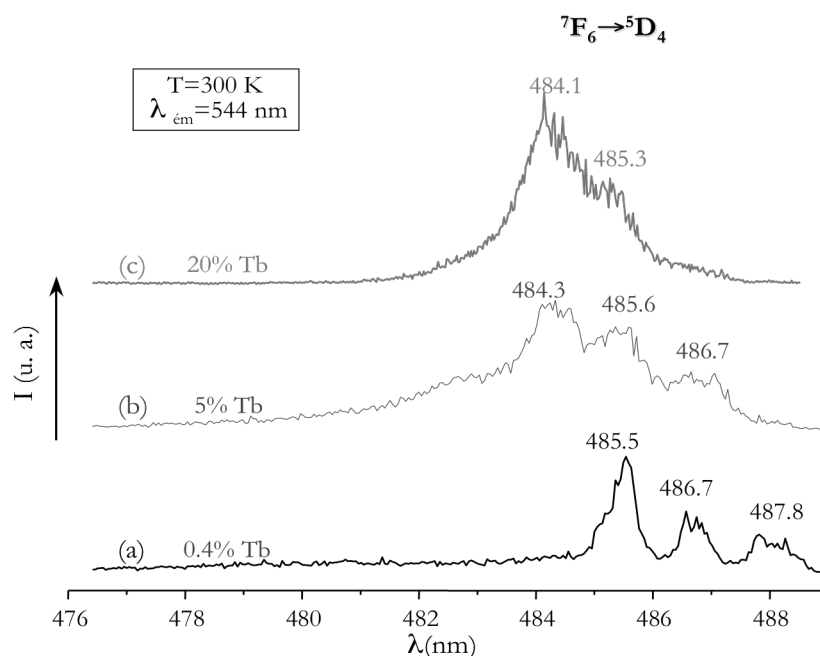
Rappelons que les performances des DELs émettant à des longueurs d'ondes inférieures à 350 nm ne sont pas optimisées à l'heure actuelle. La recherche se poursuit dans ce domaine afin d'améliorer notamment les performances de stabilité dans le temps de ces dernières.



**Figure 3-5** : Spectre d'excitation enregistré à 300 K sur une poudre YAG :Tb(20%) calcinée à 1100°C comparé aux bandes d'émission caractéristiques de plusieurs DELs

<sup>16</sup> A. Yanase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, pp.1680-1686 (1977) « Optical Absorption of  $Sm^{2+}$  in  $CaF_2$  Type Crystals »

Une étude plus poussée a été menée dans le domaine du bleu à l'aide d'un montage utilisant un laser YAG :Nd<sup>3+</sup> pompant un laser accordable à colorants comme source d'excitation (voir détails en Annexes). Les spectres d'excitation enregistrés à 300K pour des poudres YAG :Tb contenant des taux d'ions Tb<sup>3+</sup> différents et calcinées à 1100°C pendant 4 heures sont présentés à la figure 3-6.



**Figure 3-6** : Spectres d'excitation enregistrés à 300K sur des poudres YAG :Tb(x%) calcinées à 1100°C

Pour la poudre dopée à 20% figure 3-6(c), on retrouve la bande large centrée à 484 nm observée à la figure 3-2 (à 487 nm) correspondant à la transition  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ . Quand le taux de terbium est plus faible (figure 3-3 (a) et figure 3-3 (b)), on note un décalage du signal vers les grandes longueurs d'onde. Outre ce décalage, on peut noter que le profil spectral évolue sensiblement quand on passe de 0,4 à 20% d'ions Tb<sup>3+</sup> : tandis que l'échantillon faiblement dopé présente trois signaux bien distincts (figure 3-3 (a)), la poudre dopée à 20% se caractérise par un signal plus large et dissymétrique (figure 3-3(c)), ce qui traduit une évolution de l'éclatement des multiplets Stark du niveau  ${}^5D_4$ . Ces phénomènes sont liés à la substitution des ions Y<sup>3+</sup> par les ions Tb<sup>3+</sup> légèrement plus gros ( $r_{Y^{3+}}=1.02 \text{ \AA}$  et  $r_{Tb^{3+}}=1.04 \text{ \AA}$  en coordinence +VIII)<sup>17</sup>, ce qui entraîne une augmentation des distances Tb<sup>3+</sup>–ligands et affaiblit l'interaction interélectronique (effet du champ cristallin). Ces résultats sont concordants avec de

<sup>17</sup> R.D. Shannon & C.T. Prewitt, *Acta Cryst. B* **25**, pp.925-946 (1969) « Effective ionic radii in oxides and fluorides »

précédentes études<sup>8,18</sup> qui ont montré que l'éclatement des niveaux Stark diminue sous l'effet d'un champ cristallin moins important.

#### A.1.1.b) Emission et déclin de la fluorescence

Suite aux spectres d'excitation enregistrés sur la poudre YAG :Tb(20%), plusieurs séries de spectres d'émission ont été enregistrés, en faisant varier la longueur d'onde d'excitation, principalement dans le domaine de l'UV (270-300 nm) et dans le domaine du bleu (480-490 nm).

##### ➤ Etude sous excitation UV

La fluorescence des ions  $\text{Tb}^{3+}$  est connue pour dépendre fortement de la concentration en ions dopants en raison notamment du phénomène de relaxation croisée<sup>1,19,20,21</sup> détaillé lors du chapitre 1 (voir page 60). Afin de déterminer la concentration en ions  $\text{Tb}^{3+}$  conduisant aux meilleures performances optiques, nous avons étudié des poudres calcinées présentant des taux de terbium allant de 0,1% à 30% molaires ainsi qu'une poudre de  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (TAG).

Dans un premier temps, l'appréhension de la fluorescence a été abordée à partir des spectres d'émission obtenus à partir d'échantillons dopés à 0.1 et 10% en terbium grâce au montage comprenant la lampe au xénon ( $\lambda_{\text{exc}}=277$  nm), deux monochromateurs et une caméra CCD. Le spectre d'émission global enregistré pour la poudre dopée à 10% en ions  $\text{Tb}^{3+}$  est représenté à la figure 3-7 tandis que la figure 3-8 regroupe les spectres haute résolution correspondant à chaque transition observable sur le spectre global. Les longueurs d'onde et énergies correspondant aux raies indexées sont rassemblées dans le tableau 3-1.

Sur la figure 3-7, on observe les bandes d'émission caractéristiques de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  issue du niveau  $^5\text{D}_4$  (voir figure 3-1) : ces bandes sont caractérisées par des raies de forte intensité situées à 484, 546, 595 et 631 nm et sont attribuées aux transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  et  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  respectivement<sup>1,22,23</sup> (cf. tableau 3-1), la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  donnant lieu à la fluorescence la

<sup>18</sup> P.Caro, E. Antic, L. Bearing, O. Beaury, J. Derouet & coll., *Proceedings of the « Colloque International du CNRS »*, Editions du CNRS, Paris, 1977.

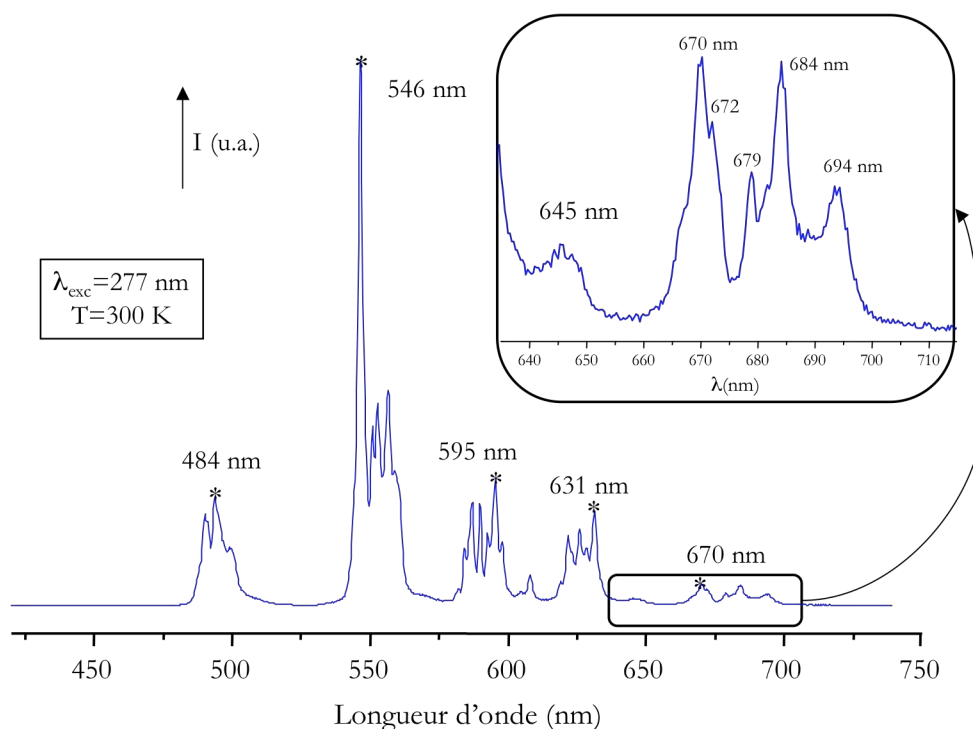
<sup>19</sup> D.J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent & J.L. Glasper, *Solid State Commun.* **20**, pp.673-676 (1976) « The mechanism of  $^5\text{D}_3$ - $^5\text{D}_4$  cross-relaxation in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  »

<sup>20</sup> W.F. van der Weg, T.J.A. Popma & A.T. Vink, *J. Appl. Phys.* **57**, pp.5450-5456 (1985) « Concentration dependence of UV and electron-excited  $\text{Tb}^{3+}$  luminescence in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  »

<sup>21</sup> S. Shionoya, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 1998.

<sup>22</sup> G.H. Dieke & H.M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **2**, pp.675-686 (1963) « The spectra of the doubly and triply ionized rare earths »

plus intense. Les bandes relatives aux transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$  et  $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$  sont discernables vers 645, 670 et 684 nm respectivement. La bande à 694 nm semble être située à trop grande longueur d'onde (trop faible énergie) pour résulter de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$  dont les bandes caractéristiques sont généralement localisées entre  $14600$  (685 nm) et  $14900 \text{ cm}^{-1}$  (671 nm)<sup>4,23,24</sup>. On peut émettre l'hypothèse qu'il s'agit d'une raie vibronique.

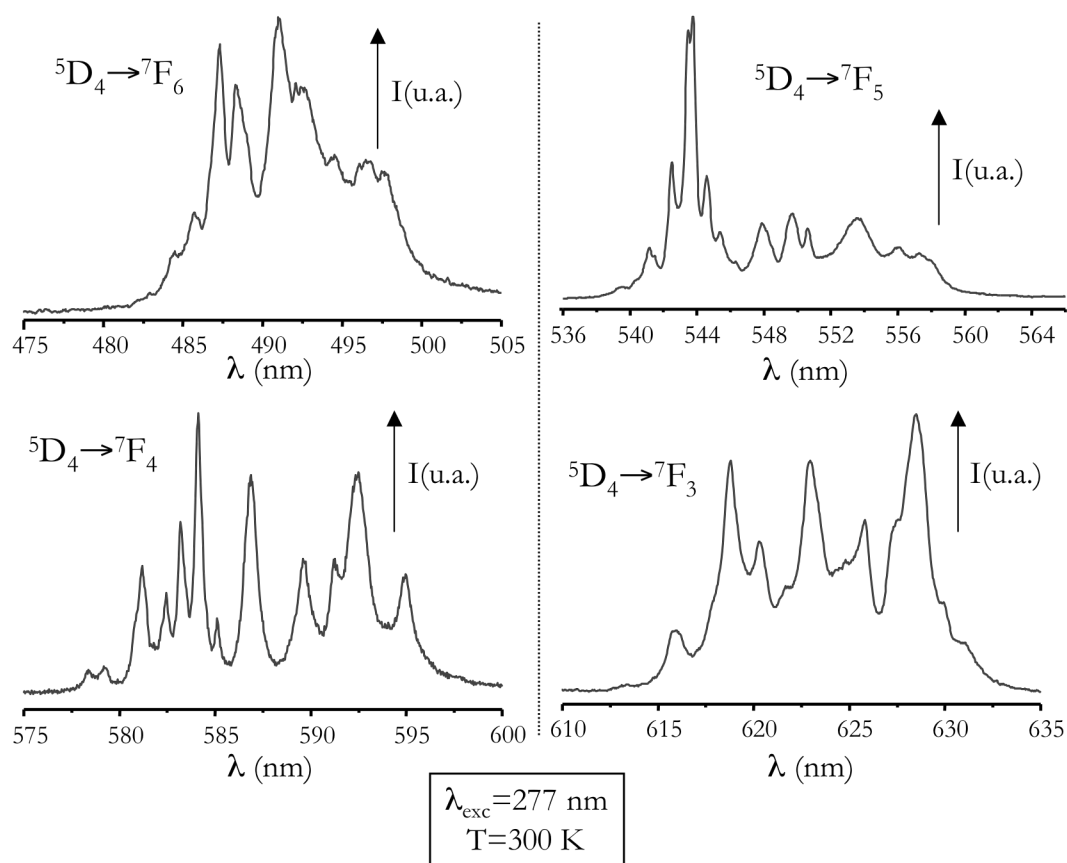


**Figure 3-7** : Spectre d'émission de la fluorescence du  $\text{Tb}^{3+}$  dans la poudre  $\text{YAG}:\text{Tb}(10\%)$  calcinée 4h à  $1100^\circ\text{C}$  enregistré à 300 K sous une excitation à 277 nm

Aucun signal n'est enregistré avant 480 nm, ce qui signifie qu'aucune transition issue du niveau  $^5D_3$  ne donne lieu à une émission radiative pour cette concentration en ions  $\text{Tb}^{3+}$ .

<sup>23</sup> J.A. Koningstein, *Phys. Rev.* **136**, pp.A717-A725 (1964) « Energy levels and crystal-field calculations of europium and terbium in yttrium aluminum garnet »

<sup>24</sup> J.P. van der Ziel, L. Kopf & L.G. Van Uitert, *Phys. Rev. B* **6**, pp.615-623 (1972) « Quenching of  $\text{Tb}^{3+}$  luminescence by direct transfer and migration in aluminum garnets »



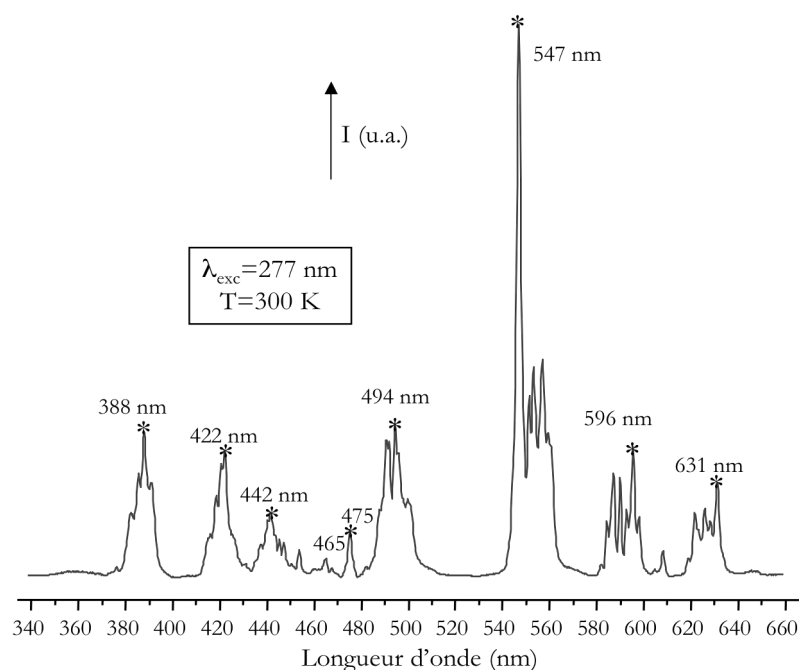
**Figure 3-8 :** Spectres d'émission haute résolution de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  (bandes relatives aux transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ) dans une poudre  $\text{YAG}:\text{Tb}(10\%)$  calcinée à  $1100^\circ\text{C}$  (excitation à 277 nm)

$\lambda(\text{nm})$	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	$\lambda(\text{nm})$	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
484,5	20640	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	578,4	17290	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
485,7	20589		579,2	17265	
487,3	20521		581,2	17206	
488,4	20476		582,5	17168	
491,0	20367		583,2	17147	
492,1	20321		584,1	17119	
492,4	20309		585,1	17091	
494,5	20221		586,9	17040	
496,1	20158		589,6	16961	
496,5	20142		591,2	16915	
496,7	20133		592,5	16878	
497,5	20101		594,9	16808	
			607,2	16469	
541,1	18479	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	616,0	16234	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$
541,5	18468		618,8	16160	
542,5	18433		620,3	16122	
543,5	18400		621,7	16086	
543,8	18390		623,0	16052	
544,6	18362		625,8	15980	
545,4	18334		627,6	15935	
546,5	18297		628,5	15911	
547,9	18252		629,9	15875	
548,4	18235		645	15504	$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$
549,7	18191		670,2	14921	$^5D_4 \rightarrow ^7F_1$
550,6	18161		672,1	14879	$^5D_4 \rightarrow ^7F_0$
553,5	18066		678,9	14729	
556,1	17983		684,2	14616	Raie vibronique?
557,2	17945		694,1	14407	

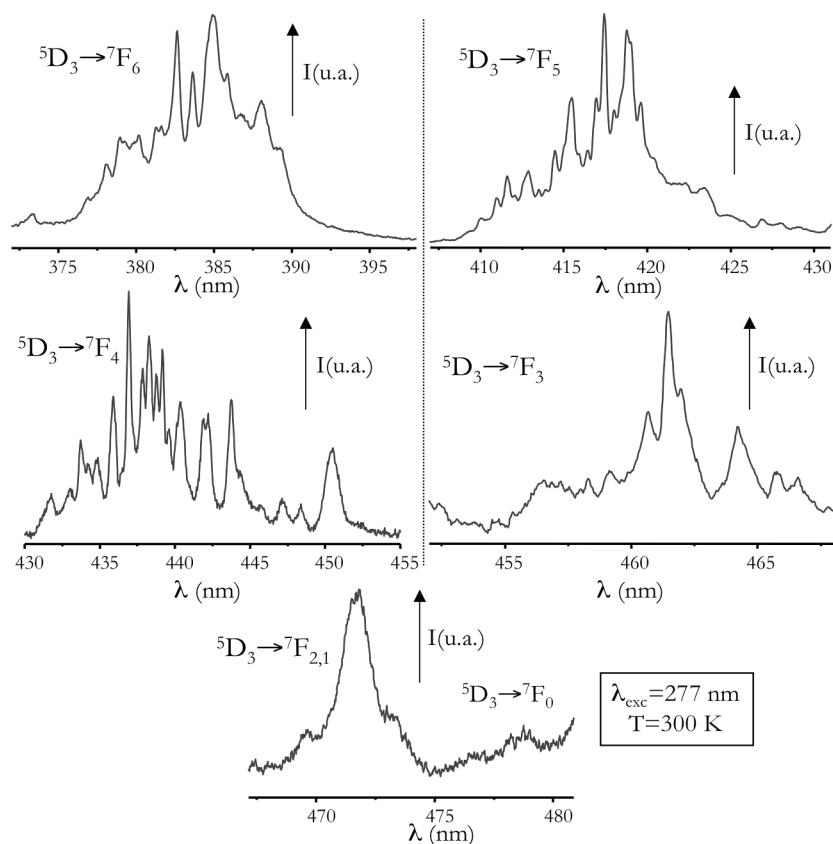
**Tableau 3-1** : Positions et attribution des différentes bandes d'émission de fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  observées sur les spectres d'émission d'une poudre YAG :Tb(10%) (excitation à 277 nm et  $T=300\text{K}$ )

Le spectre global d'émission enregistré sur la poudre dopée à 0,1% en ions  $\text{Tb}^{3+}$  est reporté à la figure 3-9. On note la présence, à des longueurs d'ondes inférieures à 480 nm, de bandes d'émission autres que celles relatives aux transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=6\dots0$ ). Ces signaux ont été enregistrés sur des domaines spectraux plus restreints afin de déterminer plus précisément les positions et le nombre de composantes relatives à chaque transition (figure 3-10). Les longueurs d'onde et énergies correspondantes sont rassemblées dans le tableau 3-2. Ces bandes d'émission correspondent aux transitions  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=6\dots0$ )<sup>1,20,21</sup>, la bande la plus intense étant celle relative à la transition  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$  localisée à 388 nm environ (sur la figure 3-9).





**Figure 3-9** : Spectre d'émission de la fluorescence du  $\text{Tb}^{3+}$  dans la poudre YAG :Tb(0,1%) calcinée 4h à 1100°C enregistré à 300 K sous une excitation à 277 nm



**Figure 3-10** : Spectres d'émission haute résolution de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  (bandes relatives aux transitions  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ) dans une poudre YAG :Tb(0,1%) calcinée à 1100°C (excitation à 277 nm)

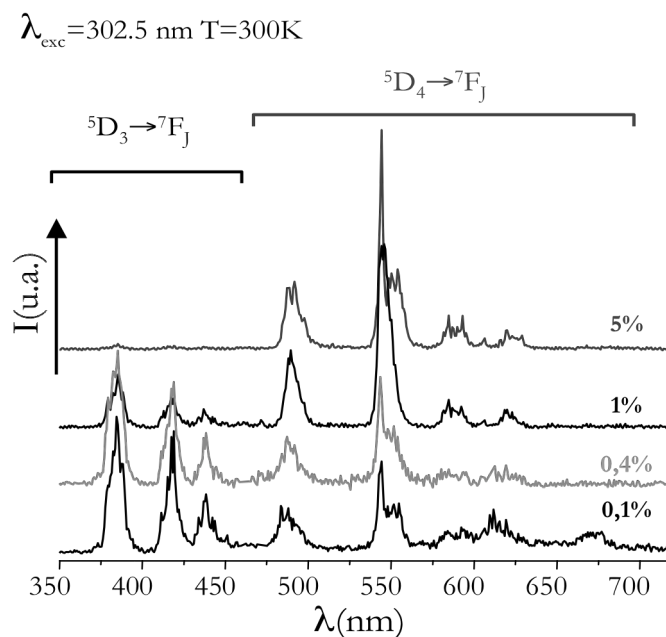
$\lambda(\text{nm})$	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	$\lambda(\text{nm})$	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
378,1	26 448	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	431,8	23 161	$^5D_3 \rightarrow ^7F_4$
379,0	26 388		433,0	23 093	
379,3	26 368		433,7	23 056	
379,9	26 324		434,2	23 032	
380,2	26 303		434,9	22 995	
381,3	26 226		435,9	22 943	
381,6	26 203		436,9	22 886	
382,6	26 134		437,9	22 838	
383,6	26 068		438,3	22 817	
384,9	25 983		438,7	22 792	
385,9	25 915		439,2	22 771	
386,7	25 860		439,6	22 748	
388,0	25 771		440,3	22 710	
389,2	25 691		441,9	22 629	
410,1	24 385	$^5D_3 \rightarrow ^7F_5$	442,2	22 614	$^5D_3 \rightarrow ^7F_3$
411,0	24 329		443,7	22 536	
411,6	24 294		447,1	22 364	
412,9	24 220		448,4	22 302	
413,5	24 185		450,5	22 198	
414,0	24 157		459,1	21 781	$^5D_3 \rightarrow ^7F_3$
414,5	24 127		460,7	21 708	
415,5	24 069		461,5	21 670	
415,9	24 043		462,0	21 646	
416,4	24 013		464,2	21 543	
417,0	23 983		465,8	21 470	$^5D_3 \rightarrow ^7F_{2,1}$
417,4	23 955		466,6	21 432	
418,0	23 924		469,7	21 292	
418,8	23 879		471,5	21 208	
419,6	23 831		471,7	21 200	$^5D_3 \rightarrow ^7F_0$
423,4	23 620		471,9	21 193	
			478,7	20 888	

**Tableau 3-2 :** Positions et attribution des différentes bandes d'émission de fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  observées sur les spectres d'émission d'une poudre YAG : $\text{Tb}(0,1\%)$  (excitation à 277 nm et  $T=300\text{K}$ )

D'autre part, les spectres d'émission des poudres calcinées à  $1100^\circ\text{C}$  contenant des taux de terbium compris entre 0,1 et 5% ont été enregistrés sous excitation à 302,5 nm à l'aide du laser YAG : $\text{Nd}^{3+}$  à colorants et sont présentés à la figure 3-11. On note que la distribution spectrale est fortement dépendante de la concentration en ions  $\text{Tb}^{3+}$ , ce qui est conforme à d'autres études réalisées sur la matrice YAG : $\text{Tb}^{3+}$  sous différentes formes (monocristaux, poudres et films)<sup>19,20,25,26</sup>.

<sup>25</sup> J.R. Lo, T.Y. Tseng, J.H. Tyan & C.M. Huang, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Vacuum Microelectronics Conference*, St-Petersbourg, Russie, Déc. 1996, pp.197-201 (1996) « Luminescent properties of sol-gel prepared  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$  thin films »

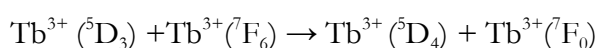
<sup>26</sup> J.Y. Choe, D. Ravichandran, S.M. Blomquist, K.W. Kirchner, E.W. Forsythe & D.C. Morton, *J. Lumin.* **93**, pp.119-128 (2001) « Cathodoluminescence study of novel sol-gel derived  $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}_x$  phosphors »



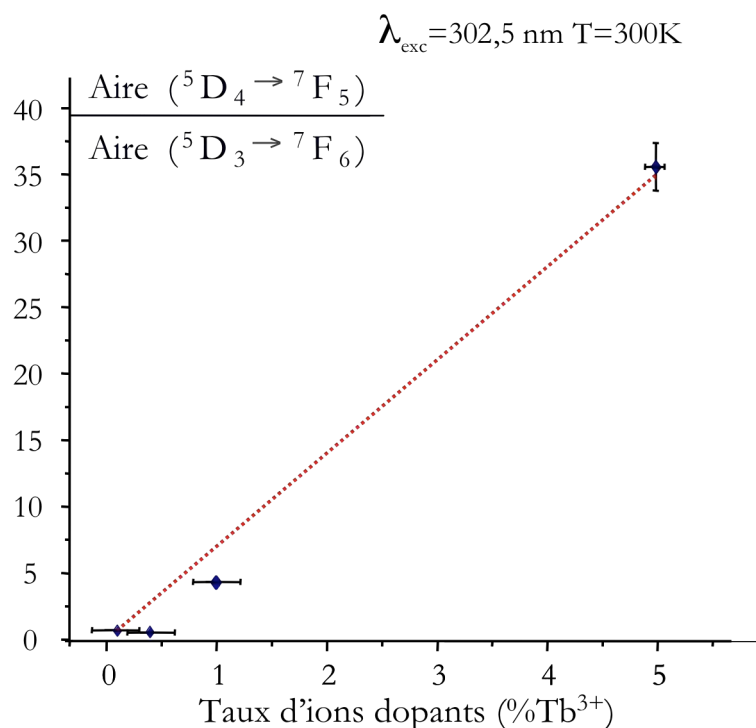
**Figure 3-11** : Spectres d'émission de fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  enregistrés à 300K et sous une excitation à 302,5 nm à partir de poudres YAG :Tb(x%) calcinées 4 heures à 1100°C

Ainsi, la poudre dopée à 0,1% $\text{Tb}^{3+}$  est caractérisée par un spectre d'émission que l'on peut diviser en deux groupes de bandes d'émission : en-dessous de 480 nm (émission bleue), on retrouve les signaux caractéristiques des transitions  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=6 \dots 0$ ) tandis qu'au-delà de 480 nm, l'émission verte provient des transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ <sup>1</sup>. Quand la concentration en terbium augmente, l'intensité de l'émission bleue diminue et, pour une concentration de 5% en ions  $\text{Tb}^{3+}$ , seules les transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  sont clairement observées. Ce phénomène peut être illustré par la représentation du rapport entre les aires des transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  et  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$  (qui sont les transitions donnant lieu aux bandes d'émissions les plus intenses) en fonction du taux de terbium (voir figure 3-12). Cette étude n'a pu être réalisée au-delà d'un taux de terbium de 5% en raison de la très faible intensité des transitions  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$  à de telles concentrations.

De telles observations traduisent le phénomène bien connu de relaxation croisée<sup>19,20</sup>, transfert non radiatif des niveaux  $^5\text{D}_3$  vers les niveaux  $^5\text{D}_4$  qui peut être résumé par l'équation suivante<sup>1,27</sup> :



<sup>27</sup> R.P. Rao, J. *Electrochem. Soc.* **150**, pp.H165-H171 (2003) «  $\text{Tb}^{3+}$  Activated Green Phosphors for Plasma Display Panel Applications »



**Figure 3-12** : Evolution du rapport des aires des transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  et  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$  en fonction du taux d'ions dopants  $\text{Tb}^{3+}$  (enregistrements à 300 K sous excitation UV)

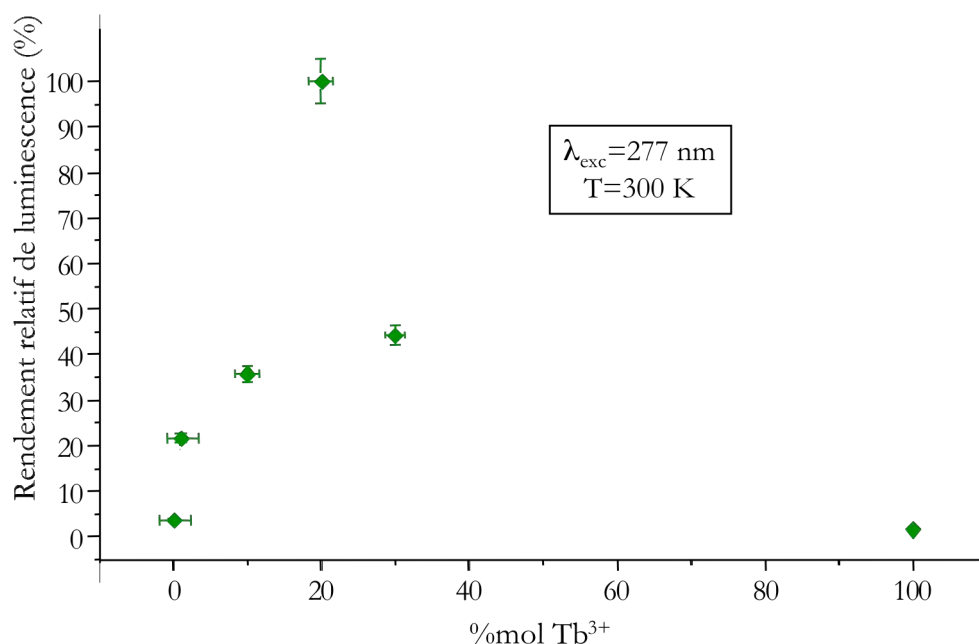
L'étude de l'émission de fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  au sein de nos composés sous excitation UV nous a également permis de déterminer une concentration optimale en  $\text{Tb}^{3+}$  conduisant à l'intensité relative de luminescence maximale.

Pour ce faire, nous avons étudié l'aire de la transition la plus intense, à savoir la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ , en fonction du taux d'ions  $\text{Tb}^{3+}$  contenu dans les poudres calcinées à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. Les résultats obtenus après avoir normalisé cette aire par rapport à l'échantillon le plus efficace sont reportés à la figure 3-13. Le taux optimal d'ions  $\text{Tb}^{3+}$  dans la matrice  $\text{YAG}:\text{Tb}$  est de 20% molaire sous excitation UV, ce qui est en accord avec une étude récente menée par Jung *et al.*<sup>28</sup> sur des poudres  $\text{YAG}:\text{Tb}$ .

Au-delà de cette concentration, l'intensité lumineuse décroît du fait de l'auto-extinction de la luminescence par concentration. En effet, dans le cas où les ions  $\text{Tb}^{3+}$  sont en concentration importante, la distance entre deux espèces  $\text{Tb}^{3+}$  est plus courte et une interaction entre centres  $\text{Tb}^{3+}$  peut se produire conduisant à une migration de l'énergie au voisinage de défauts ou de centres impuretés qui provoquent un retour non radiatif. On peut d'ailleurs noter que le TAG (correspondant à

<sup>28</sup> K.Y. Jung & H.W. Lee, *J. Lumin.*, sous presse (2007) « Enhanced luminescent properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$  phosphor prepared by spray pyrolysis »

un taux de dopage de 100% en ions  $\text{Tb}^{3+}$ ) conduit à une luminescence de très faible intensité, comparée à celles des composés contenant entre 1 et 30% d'ions  $\text{Tb}^{3+}$ .



**Figure 3-13 :** Evolution de l'intensité relative de luminescence de la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  en fonction du taux d'ions dopants  $\text{Tb}^{3+}$  (enregistrements à 300 K sous excitation UV)

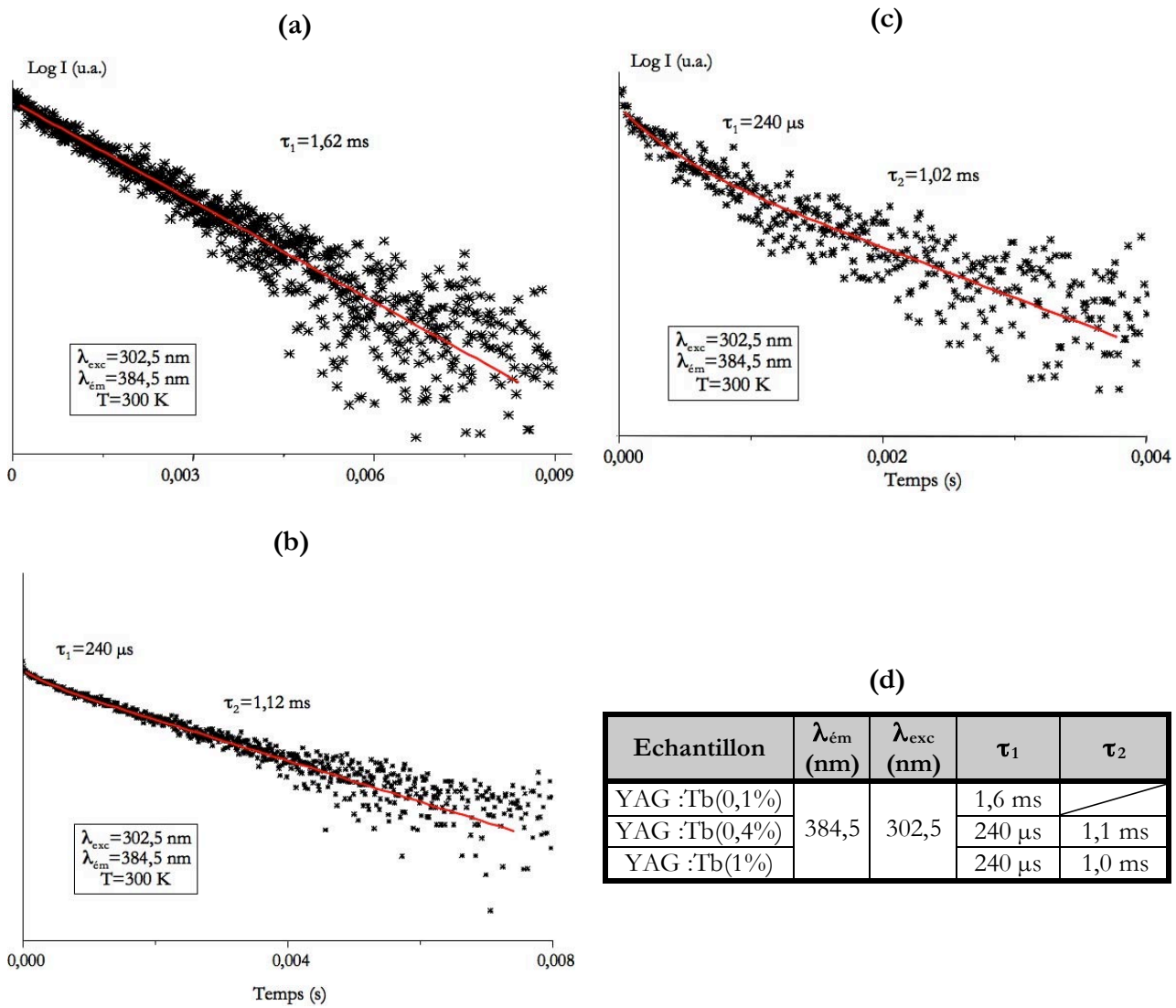
Enfin, les déclins de fluorescence des transitions  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$  et  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  ont été mesurés pour les échantillons à faible teneur en ions  $\text{Tb}^{3+}$ . Ils ont été enregistrés à température ambiante sous excitation à 302,5 nm à l'aide du laser YAG : $\text{Nd}^{3+}$  à colorants et d'un oscilloscope (voir détails en Annexes).

La figure 3-14 représente les déclins de fluorescence enregistrés sur les poudres YAG : $\text{Tb}$  pour la transition  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$  et fournit les paramètres associés à chaque échantillon. Tandis que la poudre dopée à 0,1% en ions  $\text{Tb}^{3+}$  (figure 3-14(a)) se caractérise par un déclin mono-exponentiel ( $\tau_1 \sim 1,6 \text{ ms}$ ), les profils des déclins associés aux échantillons dopés à 0,4 et 1% en ions  $\text{Tb}^{3+}$  (figure 3-14(b) et (c) respectivement) peuvent être décrits par une décroissance multi-exponentielle (double exponentielle) avec une constante de décroissance à temps court ( $\tau_1 = 240 \mu\text{s}$ ) et une autre à temps longs ( $\tau_2 \sim 1 \text{ ms}$ ).

Le caractère non-exponentiel ainsi que la constante de temps déterminée ( $\tau_1 \sim 1,6 \text{ ms}$ ) sont en bon accord avec de précédentes études réalisées<sup>19,29</sup> sur des cristaux de YAG très faiblement dopés en ions  $\text{Tb}^{3+}$  (concentration  $< 0,1\%$ ).

<sup>29</sup> N. Bodenschatz, R. Wannemacher, J. Heber & D. Mateika, *J. Lumin.* **47**, pp.159-167 (1991) « Electronically resonant optical cross-relaxation in YAG : $\text{Tb}^{3+}$  »

Le caractère non-exponentiel du déclin de fluorescence de la transition  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$  pour des concentrations supérieures à 0,1% en ions  $Tb^{3+}$  (déjà observé par Robbins *et al.*<sup>19</sup> par exemple) peut s'expliquer de différentes façons. On peut écarter l'hypothèse que ce caractère soit la conséquence d'une fluorescence multi-site de la part de l'ion  $Tb^{3+}$  dont on a vu, grâce à l'étude EXAFS (voir Chapitre 2 :B.1.8.b)), qu'il occupait uniquement les sites dodécaédriques de symétrie  $D_2$  de l'ion  $Y^{3+}$ .



**Figure 3-14 :** Représentations semi-logarithmiques des déclins de fluorescence de la transition  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$  de l'ion  $Tb^{3+}$  dans des poudres de YAG calcinées à 1100°C et dopées à (a)0,1%, (b)0,4% et (c)1% en ions  $Tb^{3+}$  ; (d)paramètres associés à chaque échantillon

Le caractère non-exponentiel de ce déclin est assez classique et s'explique généralement par le phénomène de relaxation croisée qui est aussi responsable de la diminution sensible de la constante de temps globale du déclin (voir figure 3-14(d)) du fait de l'extinction de la fluorescence issue du niveau  $^5D_3$ .

Lorsque la relaxation croisée se produit, le déclin du niveau  $^5D_3$  se raccourcit et devient non exponentiel avec l'accroissement de la concentration en ions  $Tb^{3+}$ . L'ajustement du profil obtenu est généralement de la forme :

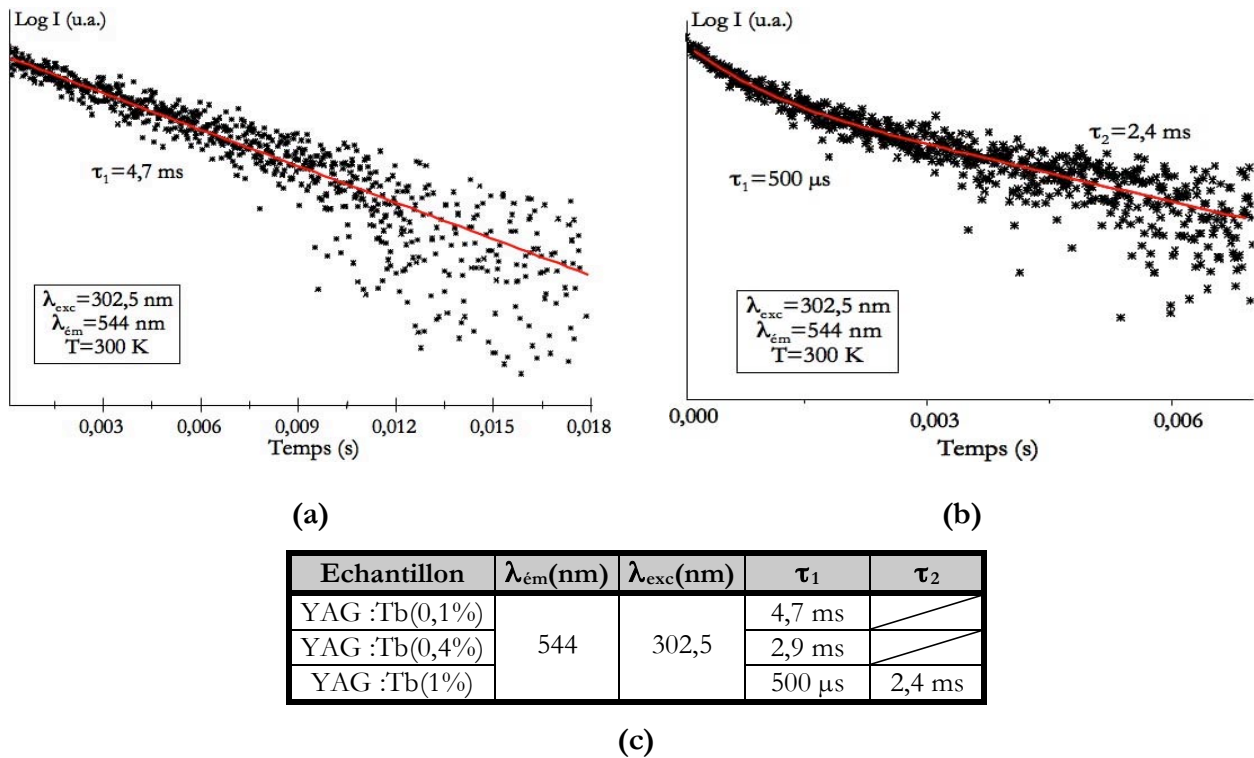
$$I(t) = I_0 \left[ \exp \left( \frac{-t}{\tau_0} \right) - \frac{4}{3} \pi \cdot \Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right) N_A R_0^3 \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{n}} \right]$$

modèle de Inokuti-Hirayama<sup>4</sup> où

- $N_A$  est la concentration en centres accepteurs (tous les ions  $Tb^{3+}$  dans notre cas).
- $R_0$  la distance critique définie comme la distance entre donneur et accepteur (deux centres  $Tb^{3+}$  ici) pour laquelle la probabilité de transfert entre donneur et accepteur est égale à la probabilité radiative du donneur (émission du donneur en l'absence du transfert).
- $1/\tau_0$  est la probabilité d'émission radiative intrinsèque.
- $n$  un paramètre qui peut prendre les valeurs 6, 8 ou 10 selon que l'interaction entre donneur-accepteur (entre deux ions  $Tb^{3+}$  ici) est de type dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle ou quadrupôle-quadrupôle).
- $\Gamma(1-3/n)$  est l'intégrale d'Euler, elle prend les valeurs suivantes pour :
  - $n=6, \quad \Gamma(1/2)=\sqrt{\pi}$
  - $n=8, \quad \Gamma(5/8)=1,43$
  - $n=10, \quad \Gamma(8/10)=1,3$

Les déclins de la fluorescence issue du niveau  $^5D_3$  sont parfaitement reproduits par cette relation dans le cas d'une interaction de type dipôle-dipôle en fixant  $\tau_0$  à 1,6 ms, valeur relevée sur le déclin du matériau à 0,1% en ions  $Tb^{3+}$  (voir figure 3-14(a)). Les résultats de l'ajustement conduisent à une distance critique de transfert  $R_0$  d'environ 15 Å pour les deux concentrations, ce qui permet de déterminer une constante de couplage  $\alpha$  ( $\alpha=R_0^n/r_0$ ) de  $7,1 \cdot 10^{-39} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces valeurs sont en accord avec ce qui a été estimé par N. Bodenschatz *et al.*<sup>29</sup>.

Le déclin de fluorescence de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  sous excitation UV au sein de ces mêmes échantillons a également été analysé. Les résultats sont présentés à la figure 3-15.



**Figure 3-15 :** Représentations semi-logarithmiques des déclin de fluorescence de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans des poudres de YAG calcinées à 1100°C et dopées à (a)0,1% et (b)1% en ions  $\text{Tb}^{3+}$  ;  
(c)paramètres associés à chaque échantillon

On remarque que les échantillons dopés à 0,1 et 0,4% (figure 3-15(a) et (c)) présentent des déclin de natures mono-exponentielles alors que la poudre contenant 1% d'ions  $\text{Tb}^{3+}$  se caractérise par un déclin multi-exponentiel (double exponentielle) avec une durée de vie à temps court ( $\tau_1 \sim 500 \mu\text{s}$ ) et une autre à temps long ( $\tau_2 \sim 2,4 \text{ ms}$ ) (figure 3-15(b)).

Ces observations sont assez surprenantes dans la mesure où, classiquement, on devrait retrouver des déclin présentant des temps de montée (ce qui n'est pas le cas ici) caractéristiques de la fonction de remplissage à partir du niveau  $^5D_3$  et des décroissances à temps long compatibles avec ce qui est observé, comme nous le verrons par la suite lorsque l'excitation est portée dans le niveau  $^5D_4$ . Le phénomène de la relaxation croisée  $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$  ayant déjà fait l'objet d'études<sup>29</sup>, nous nous contenterons donc de souligner ce point en précisant toutefois que l'excitation à 302,5 nm est produite au pied et non au centre d'une bande d'absorption (voir figure 3-2). Nous planifions bien sûr des mesures de déclin sous excitation purement résonante dans le niveau  $^5D_3$ .

➤ Etude sous excitation bleue

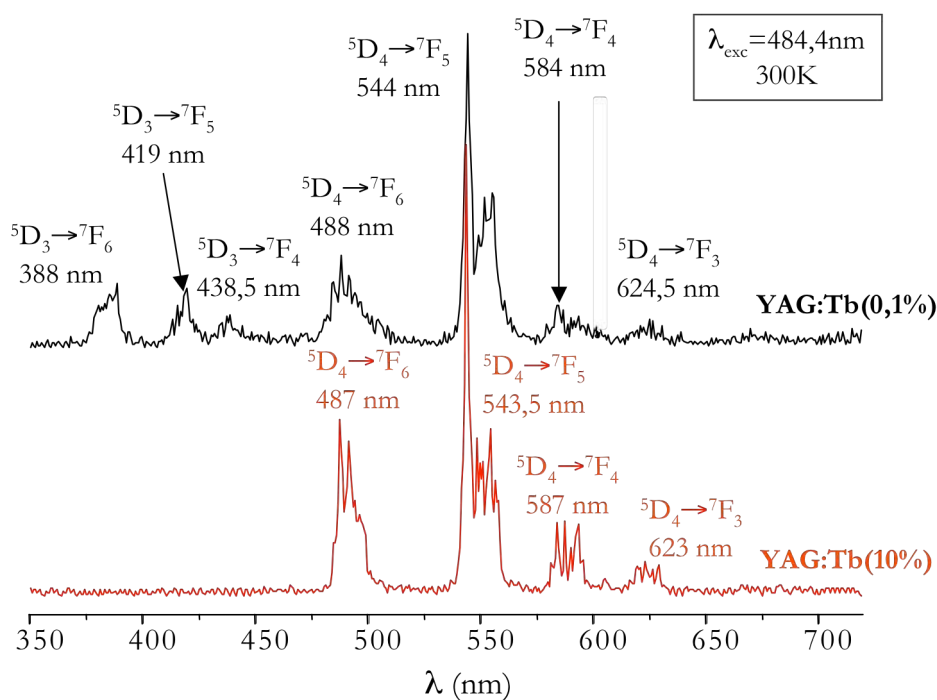
Nous avons vu, grâce à l'étude présentée au paragraphe A.1.1.a) de ce chapitre, que les poudres cristallisées YAG :Tb pouvaient être excitées à une longueur d'onde de 485 nm environ. Par



conséquent, des spectres d'émission sous excitation bleue ont été réalisés et une concentration optimale en ions  $\text{Tb}^{3+}$  sous ce type d'excitation a été déterminée.

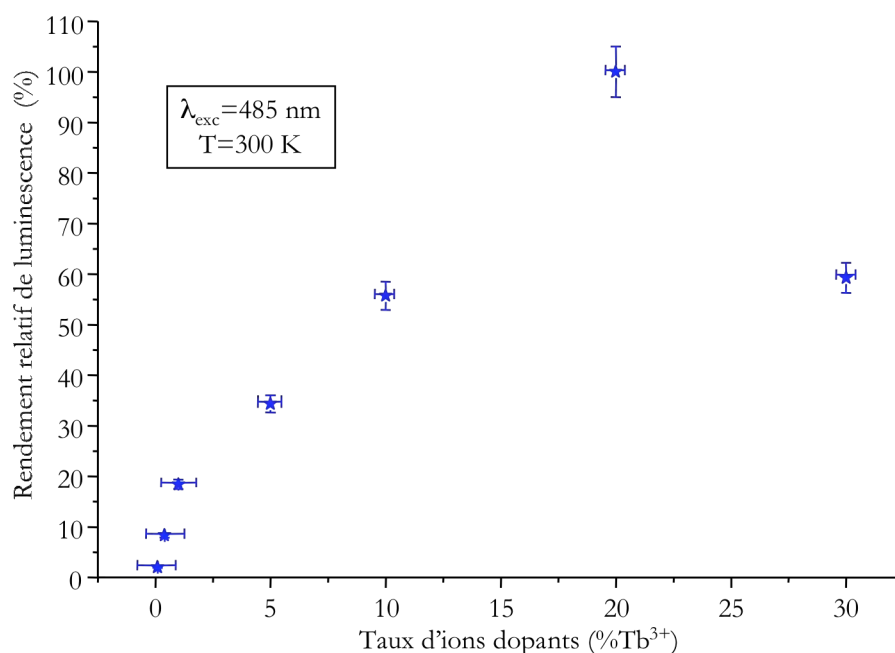
Les spectres d'émission enregistrés pour les poudres calcinées à  $1100^\circ\text{C}$  et dopées à 0,1 et 10% en ions  $\text{Tb}^{3+}$  sont présentés à la figure 3-16. Tandis que la poudre dopée à 0,1% se caractérise par deux groupes de bandes d'émission traduisant les transitions  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$  (de 370 à 475 nm) et  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  (au-delà de 480 nm), seules les transitions issues du niveau  $^5\text{D}_4$  sont visibles sur le spectre de la poudre dopée à 10%. Ce comportement est similaire à celui observé sous excitation UV et témoigne du phénomène de relaxation croisée.

On peut s'étonner de la présence des transitions  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$  alors que l'on excite dans le niveau  $^5\text{D}_4$  : la présence d'ions dopants proches voisins, démontrée par la nature des déclinés présentés à la Figure 3-15, peut expliquer le peuplement du niveau  $^5\text{D}_3$  à partir du niveau  $^5\text{D}_4$ .



**Figure 3-16 :** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  au sein de poudres  $\text{YAG}:\text{Tb}$  calcinées à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 heures (enregistrement à 300K sous excitation bleue)

D'autre part, l'étude de l'aire de la transition la plus intense  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  en fonction du taux de terbium contenu dans la matrice YAG a permis de déterminer un taux optimal de  $\text{Tb}^{3+}$  de 20% molaire sous excitation à 485 nm comme l'illustre la figure 3-17. Cette concentration optimale en ions  $\text{Tb}^{3+}$  est la même que celle évaluée sous excitation UV.



**Figure 3-17 :** Evolution de l'intensité relative de luminescence de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  en fonction du taux d'ions dopants  $Tb^{3+}$  (enregistrements à 300 K sous excitation bleue)

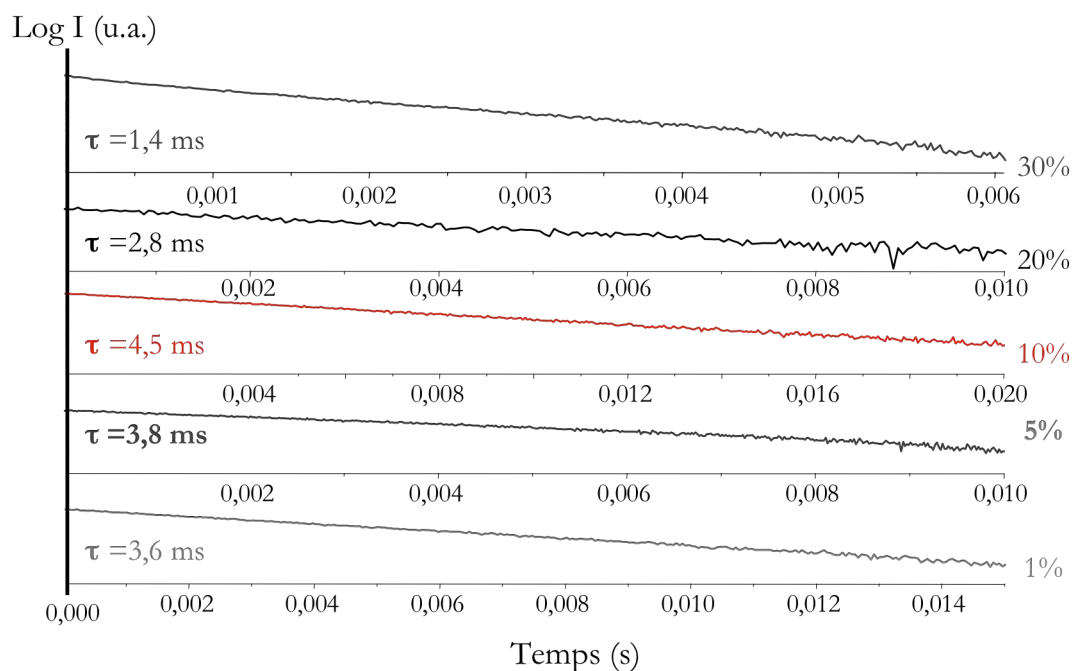
Sous excitation bleue comme sous excitation UV, un taux de dopage supérieur à 20% $Tb^{3+}$  entraîne une diminution de l'intensité lumineuse du fait de l'auto-extinction par concentration.

Enfin, les déclin de la fluorescence relatifs à la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  au sein des poudres YAG : $Tb(x\%)$  ( $x$  allant de 0,4 à 30) calcinées à 1100°C et excitées à 485 nm ont été enregistrés et sont représentés à la figure 3-18.

On remarque que tous les échantillons étudiés se caractérisent par un déclin de fluorescence mono-exponentiel.

Les constantes de temps des poudres faiblement dopées (concentrations inférieures à 5%) sont comprises entre 3 et 4 ms ce qui est conforme aux durées de vie déterminées pour cette transition lors de précédentes études<sup>19,24,29,30</sup>. Au-delà d'une concentration de 10% en ions  $Tb^{3+}$ , la durée de vie de la fluorescence liée à la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  diminue en raison du phénomène d'auto-extinction par concentration.

<sup>30</sup> K. Richter, R. Wannemacher, J. Heber & D. Mateika, *J. Lumin.* **47**, pp.169-175 (1991) « Direct observation of migration of optical excitation energy in YAG : $Tb^{3+}$  »



**Figure 3-18** : Représentations semi-logarithmiques des déclin de fluorescence de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  dans des poudres de YAG :Tb(x%) calcinées à 1100°C

Notons également que la durée de vie de la fluorescence liée à la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  à 70K a été enregistrée pour l'échantillon dopé à 0,4% en ions  $Tb^{3+}$ . La décroissance est purement exponentielle et la constante de temps obtenue est de l'ordre de 3,5 ms, soit légèrement plus importante que celle déterminée à température ambiante ce qui s'explique par le fait que les processus de désexcitation (notamment la thermalisation) soient ralentis à faible température.

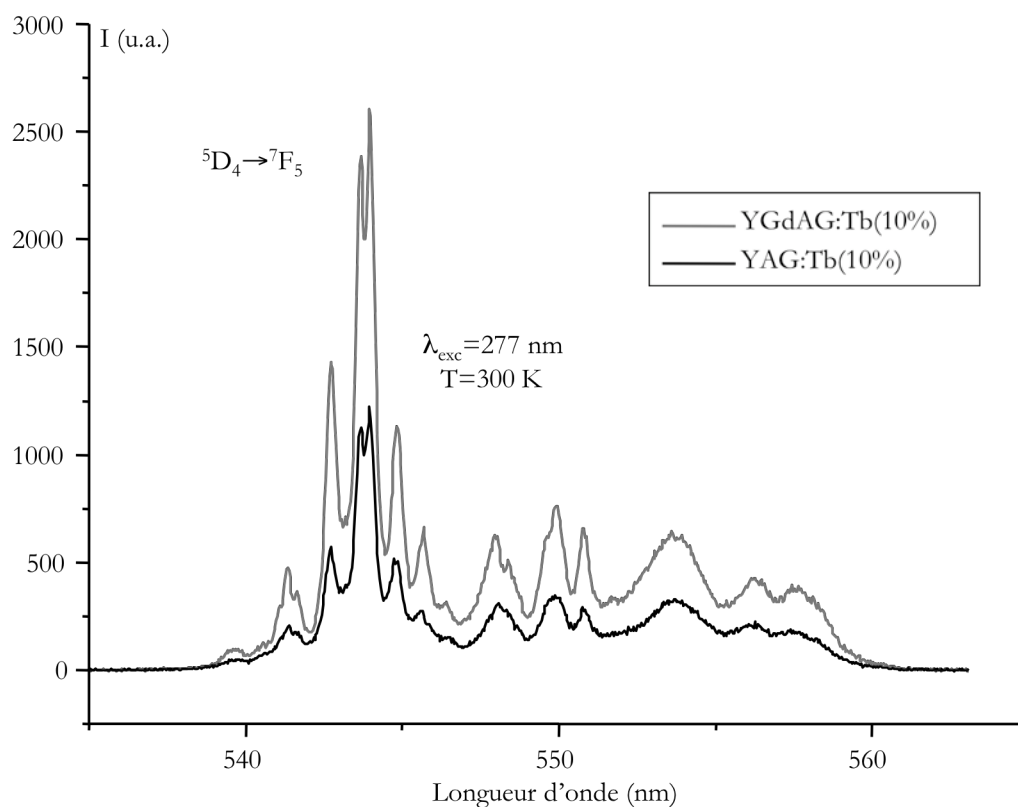
#### A.1.1.c) Influence de la formulation de la matrice

Les ions  $Gd^{3+}$  sont bien connus pour être des sensibilisateurs de l'ion  $Tb^{3+}$  dans de nombreuses matrices telles que les phosphates ou les borates<sup>1,7,31</sup>. Par conséquent, nous avons voulu évaluer l'influence de la substitution des ions  $Y^{3+}$  par les ions  $Gd^{3+}$  sur les performances optiques des poudres YAG :Tb(20%) et nous avons étudié une poudre YGdAG :Tb(20%) (telle que  $\frac{[Y^{3+}]}{[Gd^{3+}]} = \frac{7}{3}$ ). Par ailleurs,

la substitution totale des ions  $Al^{3+}$  par les ions  $Ga^{3+}$  a également été réalisée et les performances optiques de la matrice YGG :Tb(20%) ont été étudiées et comparées à celles de la matrice YAG :Tb(20%).

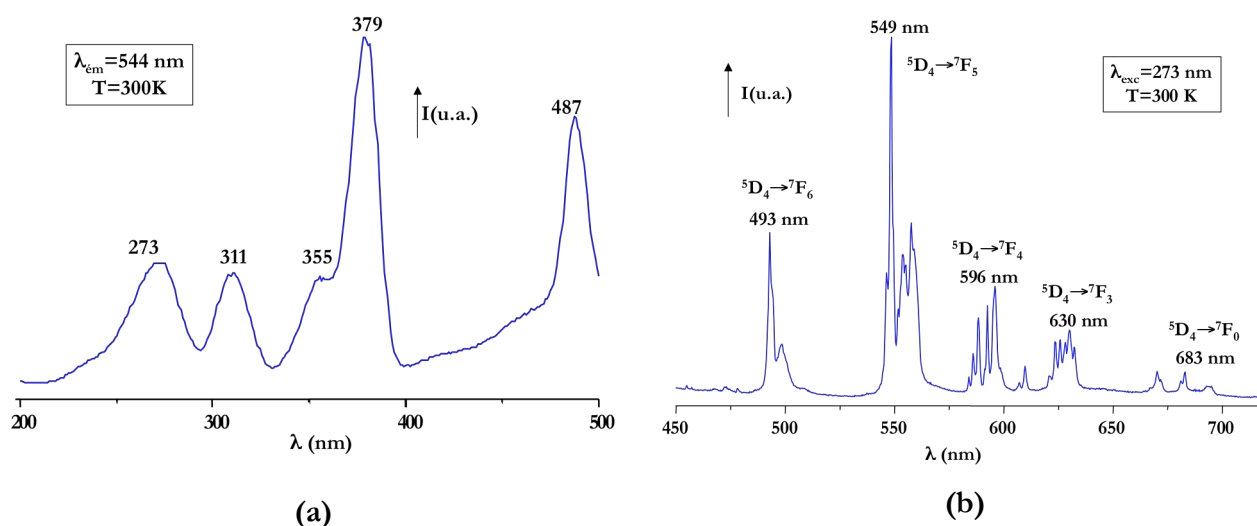
<sup>31</sup> Y.S. Lin, R.S. Liu and B.-M. Cheng, *J. Electrochem. Soc.* **152**, pp.J41-J45 (2005) « Investigation of the Luminescent Properties of  $Tb^{3+}$ -Substituted YAG:Ce, Gd Phosphors »

La figure 3-19 représente l'émission de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  sous excitation à 277 nm en l'absence et en présence de l'ion  $Gd^{3+}$  dans les échantillons dopés à 10%  $Tb^{3+}$ . On note une augmentation sensible de l'intensité du signal d'émission : les ions  $Gd^{3+}$  agissent comme de bons sensibilisateurs et conduisent à une exaltation de la fluorescence.



**Figure 3-19 :** Spectres d'émission de la fluorescence de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  dans les poudres YAG :Tb(10%) et YGdAG :Tb(10%) calcinées à 1100°C

Les spectres d'excitation et d'émission de la fluorescence de l'ion  $Tb^{3+}$  pour une poudre YGG :Tb(20%) calcinée à 1100°C sont présentés à la figure 3-20. Sur le spectre d'excitation (figure 3-20(a)), on observe plusieurs bandes d'absorption situées approximativement aux mêmes longueurs d'onde que celles observées pour le YAG (voir figure 3-2 page 215). Cependant, les intensités relatives de ces bandes ainsi que leurs largeurs sont totalement différentes de celles associées au YAG :Tb, sans doute en raison d'un éclatement différent des niveaux  $^9E$  et  $^7E$  évoqués au paragraphe « Excitation de la fluorescence » page 214. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux présentés par Nieuwesteeg et ses collaborateurs<sup>12</sup> qui fournissent des spectres d'excitation similaires pour les matrices YAG :Tb et YGG :Tb. L'attribution de ces bandes ne faisant pas partie de l'objectif principal de ce paragraphe, nous nous contenterons de voir quelles sont les conséquences de ces changements sur les performances optiques de la matrice.

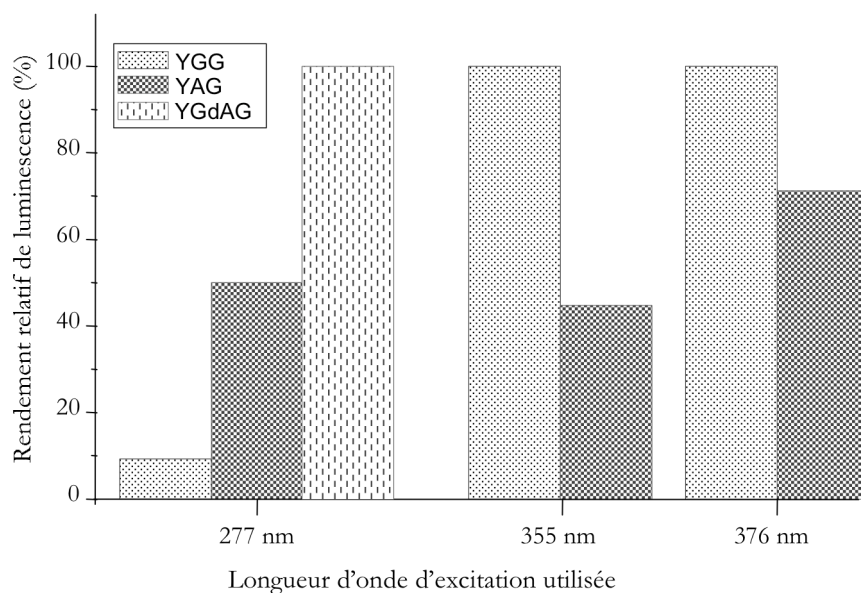


**Figure 3-20** : Spectres (a) d'excitation et (b) d'émission de la fluorescence de l'ion  $Tb^{3+}$  au sein d'une poudre YGG :Tb(20%) calcinée à 1100°C (enregistrements à 300K)

Le spectre d'émission présenté à la figure 3-20(b) est semblable à celui du YAG :Tb(10%) (voir figure 3-7 page 221), avec un décalage des transitions d'émission de quelques nm vers les grandes longueurs d'onde.

Les différences observées concernant les spectres d'excitation des deux matrices ont pour conséquence des performances optiques différentes et dépendant fortement de la longueur d'onde d'excitation choisie, comme nous avons pu le constater en étudiant la variation de l'aire de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  au sein des deux matrices sous des excitations différentes. La figure 3-21 permet d'illustrer cette étude.

Il apparaît nettement que pour des longueurs d'onde d'excitation de 355 et 376 nm, la matrice YGG est plus performante que la matrice YAG, alors que sous une excitation à 277 nm, la situation est inversée. Ceci peut s'expliquer par les distributions spectrales des bandes d'absorption (figure 3-2 et figure 3-20(a)). Selon l'application visée, la matrice YGG s'avère donc plus intéressante que la matrice YAG en termes de rendement lumineux. C'est également le cas en cathodoluminescence, selon l'étude menée par Robbins et ses collaborateurs<sup>3</sup> : ils ont en effet montré que la matrice YGG fournissait un rendement quantique 1,3 fois supérieur à celui produit par une matrice YAG contenant le même taux d'ions  $Tb^{3+}$ .



**Figure 3-21** : Evolution des rendements relatifs de luminescence des matrices YGG :Tb(20%) et YAG :Tb(20%) calcinées à 1100°C avec la longueur d'onde d'excitation

#### En résumé :

- L'étude des spectres d'excitation de la matrice YAG :Tb a montré qu'elle était combinable avec différents types de DELs émettant dans l'UV ou dans le bleu.
- Le phénomène de relaxation croisée a pu être mis en évidence sous excitation UV comme sous excitation bleue grâce à l'enregistrement des spectres d'émission de poudres YAG :Tb cristallisées dont le taux de dopage en ions  $Tb^{3+}$  est compris entre 0,1 et 30%.
- Une concentration optimale en ions  $Tb^{3+}$  de 20% a pu être déterminée sous excitation UV et sous excitation bleue ; au-delà de cette concentration, un phénomène d'auto-extinction a lieu.
- Le rendement de nos composés peut être sensiblement amélioré sous excitation UV en codopant la matrice avec des ions  $Gd^{3+}$ . Bien que cette étude n'ait pas été approfondie dans le cadre de ce mémoire, elle se poursuit au laboratoire.
- La matrice YGG :Tb conduit à de meilleures performances optiques en termes de rendement relatif que la matrice YAG :Tb lorsqu'elle est excitée à 355 et 376 nm.

Sous excitation à 277 nm, on remarque que la matrice la plus performante est celle contenant les ions  $Gd^{3+}$  : elle produit une fluorescence dont l'intensité est 2 fois supérieure à celle fournie par le YAG.

### A.1.2 Etude dans l'ultraviolet du vide (VUV)

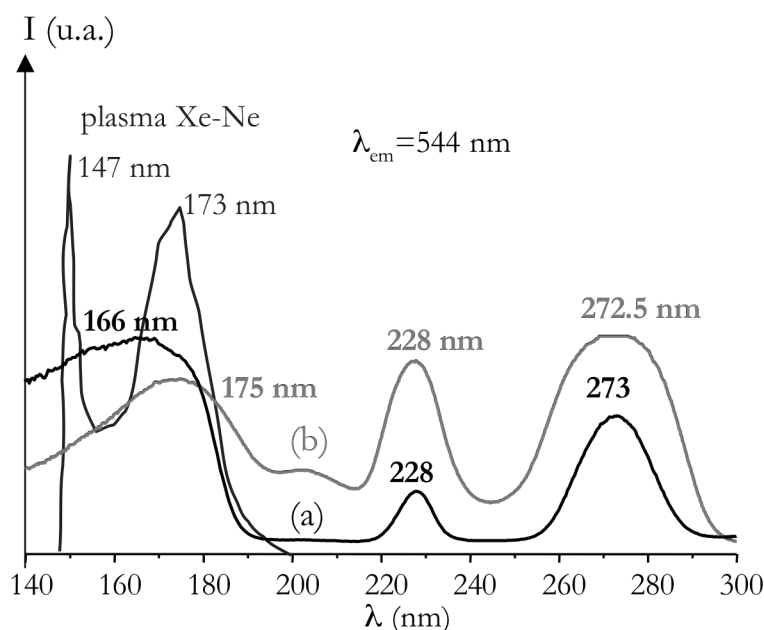
La matrice YAG est bien connue pour posséder une large bande d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet du vide<sup>8,21,32</sup>, comme nous l'avons vu au cours du chapitre 1. C'est pourquoi nous avons étudié les matrices YAG élaborées par sol-gel dans ce domaine.

Les analyses menées sous excitation à 147 nm (spectres d'émission et déclin de fluorescence) ont été effectuées en collaboration avec Bruno Caillier (CPAT, Toulouse) tandis que les expériences menées sous excitation à 173 nm ainsi que l'enregistrement des spectres d'excitation ont été entrepris sur la ligne SuperLumi du synchrotron allemand d'Hasylab (Hambourg).

#### A.1.2.a) Excitation et émission de la fluorescence

##### ➤ Spectres d'excitation

Les spectres d'excitation des poudres YAG :Tb(1%) et YAG :Tb(20%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures, enregistrés à température ambiante pour une longueur d'onde d'émission de 544 nm sont présentés à la figure 3-22.



**Figure 3-22 :** Spectres d'excitation des poudres (a)YAG :Tb(1%) et (b)YAG :Tb(20%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures

<sup>32</sup> D.S. Hamilton, S.K. Gayen, G.J. Pogatshnik, R.D. Ghen and W.J. Miniscalco, *Phys. Rev. B* **39**, pp.8807-8815 (1989)  
« Optical-absorption and photoionization measurements from the excited states of Ce<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> »

Les deux échantillons possèdent une large bande d'absorption localisée autour de 170 nm qui coïncide avec le spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe conventionnel. Cette large bande peut être attribuée à l'excitation de la matrice<sup>6,8,31,33,34</sup> dont on sait que la largeur de la bande interdite est de 7.0 eV. Cette bande traduit un transfert partiel<sup>8</sup> de l'énergie absorbée par la matrice vers les centres émetteurs  $\text{Tb}^{3+}$ . Un léger décalage de ce signal vers les grandes longueurs d'ondes est observé quand la concentration en ions  $\text{Tb}^{3+}$  augmente (voir figure 3-22(b)), ce qui s'explique par la substitution des ions  $\text{Y}^{3+}$  par les ions  $\text{Tb}^{3+}$  dont le rayon ionique est légèrement plus important ( $r_{\text{Y}^{3+}} = 1.02 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Tb}^{3+}} = 1.04 \text{ \AA}$  en coordinence +VIII)<sup>17</sup>. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r_{\text{Eu}^{3+}} = 1.066 \text{ \AA}$  en coordinence +VIII)<sup>17</sup> utilisés comme ions dopants dans la matrice YAG<sup>35</sup> sous excitation VUV. Il permet de faire varier la position de la bande d'absorption relative à la matrice en adaptant la concentration en ions de terre-rares.

D'autre part, les spectres de la figure 3-22 présentent trois autres bandes d'absorption : un signal très faible autour de 205 nm (peu discernable sur la figure 3-22(a)) et deux autres bandes situées à 228 et 273 nm. L'interprétation des bandes situées à 228 et 273 nm est la même que celle exposée lors du paragraphe A.1.1.a) concernant les bandes localisées à 233 et 277 nm : elles sont attribuables aux transitions permises de spin  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{D}_4$  et  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{D}_5$  respectivement<sup>10</sup>. Toutefois, on peut noter que le rapport d'intensité de ces bandes est différent de celui présenté à la figure 3-2: la bande située à 228 nm est beaucoup plus intense, ce qui confirme que cette bande est bien liée à une transition permise de spin et non à une transition interdite comme l'envisageait Nieuwesteeg<sup>12</sup>.

Enfin, le signal de faible intensité centré vers 205 nm est également attribuable aux transitions  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ , et plus exactement<sup>10,36</sup> à la transition interdite  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^9\text{D}_3$ . Son intensité augmente avec le taux de terbium mais reste faible comparée à celle des deux autres bandes, ce qui est concordant avec les règles de sélection.

Les spectres d'excitation présentés à la figure 3-22 ont permis de montrer que les échantillons YAG:Tb sont excitables par un plasma Ne-Xe. Des spectres d'émission ont donc été enregistrés en se plaçant à des longueurs d'onde qui peuvent être générées par des plasmas.

<sup>33</sup> T. Jüstel, J.-C. Krupa & D.U. Wiechert, *J. Lumin.* **93**, pp.179-189 (2001) « VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps »

<sup>34</sup> C.-H. Kim, I.-E. Kwon, C.-H. Park, Y.-J. Hwang, H.-S. Bae, B.-Y. Yu, C.-H. Pyun and G.-Y. Hong, *J. Alloys Compd* **311**, 33 (2000) « Phosphors for plasma display panels »

<sup>35</sup> C.H. Lu, W.T. Hsu & B.M. Cheng, *J. Appl. Phys.* **100**, pp.063535-053541 (2006) « Luminescence characteristics of sol-gel derived  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  phosphors excited with vacuum ultraviolet »

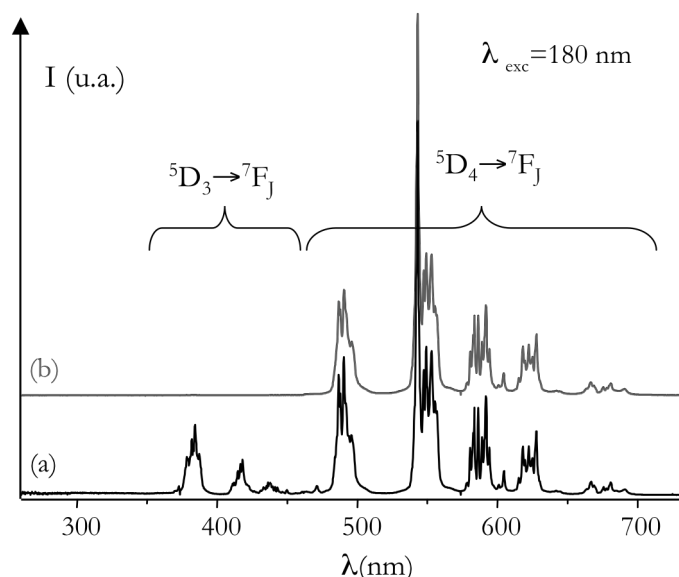
<sup>36</sup> K.S. Sohn, Y.Y. Choi & H.D. Park, *J. Electrochem. Soc.* **147**, pp.1988-1992 (2000) « Photoluminescence behavior of  $\text{Tb}^{3+}$ -activated  $\text{YBO}_3$  phosphors »



➤ Spectres d'émission sous excitation à 180 nm

Les spectres d'émission enregistrés à température ambiante sous excitation à 180 nm sont présentés à la figure 3-23.

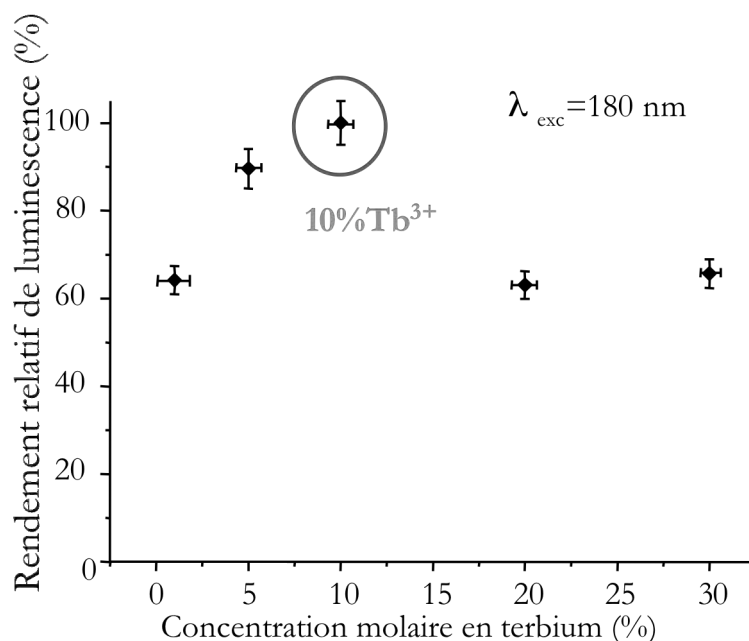
Pour les faibles concentrations en ions  $\text{Tb}^{3+}$  (figure 3-23(a)), on retrouve les deux groupes de signaux déjà observés sous excitation UV ou bleue (voir figure 3-11 et figure 3-16): l'émission bleue à des longueurs d'ondes inférieures à 480 nm traduit les transitions  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=6 \dots 0$ ) tandis que l'émission verte au-delà de 480 nm est caractéristique des transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=6 \dots 0$ )<sup>1,22,19</sup>. Quand la concentration en ions  $\text{Tb}^{3+}$  est de 20% (figure 3-23(b)), les bandes d'émission situées dans le bleu disparaissent : seules les transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=6 \dots 0$ ) sont enregistrées : le phénomène de relaxation croisée a eu lieu.



**Figure 3-23** : Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  enregistrés à 300K sous excitation à 180 nm pour les poudres (a)YAG :Tb(1%) et (b)YAG :Tb(20%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures

D'autre part, la concentration molaire en ions  $\text{Tb}^{3+}$  conduisant aux meilleures performances optiques a été déterminée en calculant l'aire de la bande d'émission la plus intense, à savoir celle correspondant à la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ . Les échantillons ayant fait l'objet de cette étude sont des poudres YAG :Tb(x%) non stabilisées, calcinées à 1100°C pendant 4 heures.

Les résultats sont présentés à la figure 3-24.



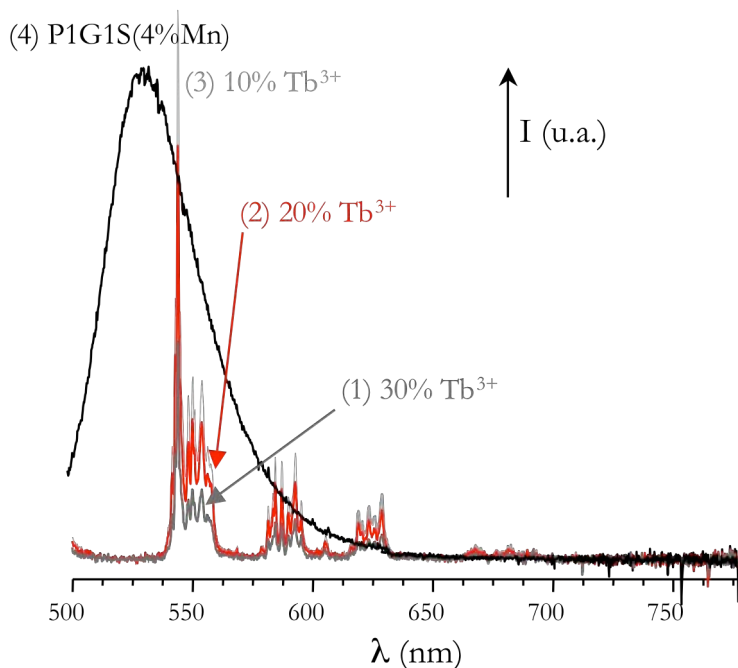
**Figure 3-24 :** Evolution de l'intensité relative d'émission de la bande correspondant à la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  du  $Tb^{3+}$  en fonction de la concentration molaire en terbium

Le rendement de luminescence le plus élevé est obtenu pour la poudre dopée à 10% en ions  $Tb^{3+}$ . Au-delà de cette concentration, l'intensité lumineuse décroît du fait de l'auto-extinction de la luminescence par concentration.

Cette concentration optimale n'est pas la même que celle déterminée sous excitations UV ou bleue, ce qui peut s'expliquer par des mécanismes de recombinaison radiative et de transfert d'énergie différents selon la longueur d'onde d'excitation employée : dans le cas du VUV, on excite directement la matrice qui transfère cette excitation aux centres émetteurs alors que dans les autres cas, ce sont les centres émetteurs qui sont directement excités.

#### ➤ Spectres d'émission sous excitation à 147 nm

Les poudres dopées à 10, 20 et 30% en ions  $Tb^{3+}$  ont été étudiées sous excitation VUV à 147 nm. Les spectres d'émission obtenus sont rassemblés à la figure 3-25. Ils sont comparés avec le spectre d'émission d'un luminophore commercial (P1G1S) dopé à 4%Mn. On retrouve sur ces spectres les bandes d'émission liées aux transitions issues du niveau  $^5D_4$  du terbium. De plus, tandis que l'intensité des bandes relatives aux poudres dopées à 10 et 20% sont proches, celle des signaux produits par la poudre dopée à 30% est sensiblement inférieure, signe d'une auto-extinction par concentration.



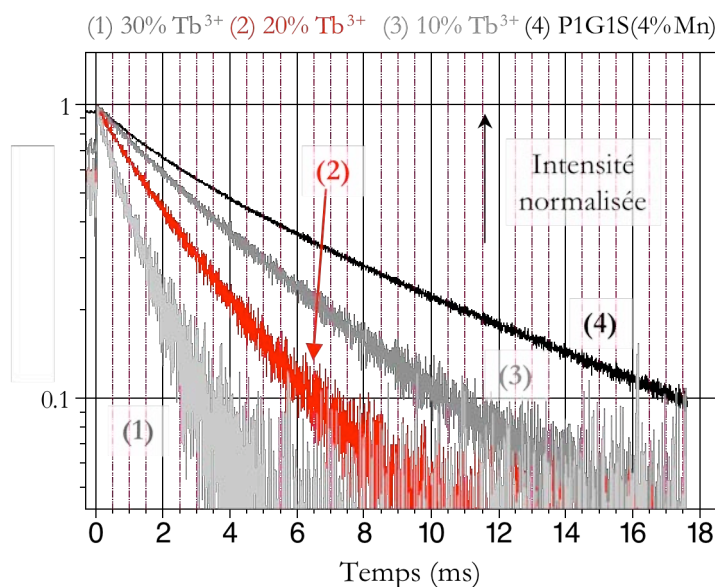
**Figure 3-25** : Spectres d'émission de poudres YAG :Tb(x%) calcinées à 1100°C ( $\lambda_{\text{exc}}=514.7$  nm et  $T=300\text{K}$ ) comparés à celui d'un luminophore commercial P1G1S

Afin de comparer l'efficacité de nos composés avec le luminophore commercial, l'aire totale de tous les spectres d'émission a été évaluée : les poudres YAG :Tb présentent un rendement atteignant seulement 25% de celui du luminophore commercial. Etant donné qu'à ce stade de l'étude les paramètres permettant d'améliorer les propriétés de luminescence de nos composés tels que la morphologie des particules ou encore le codopage par un sensibilisateur<sup>37</sup> n'ont pas été optimisés, ces résultats se révèlent plutôt prometteurs malgré ce faible rendement lumineux. Il est notamment possible de modifier la formulation matrice en substituant une partie des ions  $\text{Y}^{3+}$  par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  dont on a vu qu'il étaient de bons sensibilisateurs des ions  $\text{Tb}^{3+}$  sous excitation UV (voir page 235)

#### A.1.2.b) Déclins de la fluorescence sous excitation à 147 nm

Les déclins de fluorescence de la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  enregistré sous excitation à 147 nm pour les poudres dopées à 10, 20 et 30% en ions  $\text{Tb}^{3+}$  sont présentés à la figure 3-26. Le déclin relatif à la fluorescence du luminophore commercial a également été représenté afin de faciliter la comparaison.

<sup>37</sup> H.C. Jiang, S.Q. Yang, W.X. Zhang, B. Peng & H.C. Wang, *J. Inorg. Mater.* **16**, pp.720-722 (2001)



**Figure 3-26 :** Déclins de fluorescence de poudres YAG :Tb(x%) calcinées à 1100°C ( $\lambda_{\text{exc}}=147$  nm,  $\lambda_{\text{exc}}=544$  nm et  $T=300\text{K}$ ) comparés à celui du luminophore commercial P1G1S

Les déclins mesurés sont mono-exponentiels. Les durées de vie correspondantes sont comprises entre 3 ms (30%Tb<sup>3+</sup> figure 3-26(1)) et 10 ms (10%Tb<sup>3+</sup> figure 3-26(3)). La faible durée de vie mesurée pour l'échantillon dopé à 30% en ions Tb<sup>3+</sup> est la conséquence du phénomène d'auto-extinction par concentration. Ces valeurs sont en bon accord avec de précédentes études<sup>38</sup> menées sur la matrice YAG :Tb sous excitation VUV.

De plus, ces déclins sont plus courts que celui du luminophore commercial P1G1S ( $\tau \sim 17$  ms) et sont du même ordre de grandeurs que d'autres luminophores verts utilisés notamment dans les panneaux à plasma ou les écrans à tubes cathodiques<sup>38,39,40</sup> : Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn ( $\tau \geq 6$  ms) ou encore ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn ( $\tau \sim 9$  ms).

Pour les composé étudiés, l'échantillon dopé à 10% conduit aux meilleures performances en termes de rendement lumineux tandis que celui dopé à 20% en ions Tb<sup>3+</sup> fournit le meilleur compromis entre rendement lumineux et durée de vie de la fluorescence. La différence de rendement lumineux étant

<sup>38</sup> C.H. Park, S.J. Park, B.Y. Yu, H.S. Bae, C.H. Kim, C.H. Pyun and G.Y. Hong, *J. Mater. Sci. Lett* **19**, pp.335-338 (2000) « VUV excitation of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Tb phosphor prepared by a sol-gel process »

<sup>39</sup> T. Welker, *J. Lumin.* **48-49**, pp.49-56 (1991) « Recent developments on phosphors for fluorescent lamps and cathode-ray tubes »

<sup>40</sup> K.N. Kim, H.K. Jung, H.D. Park & D. Kim, *J. Lumin* **99**, pp.169-173 (2002) « High luminance of new green emitting phosphor, Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>:Mn »

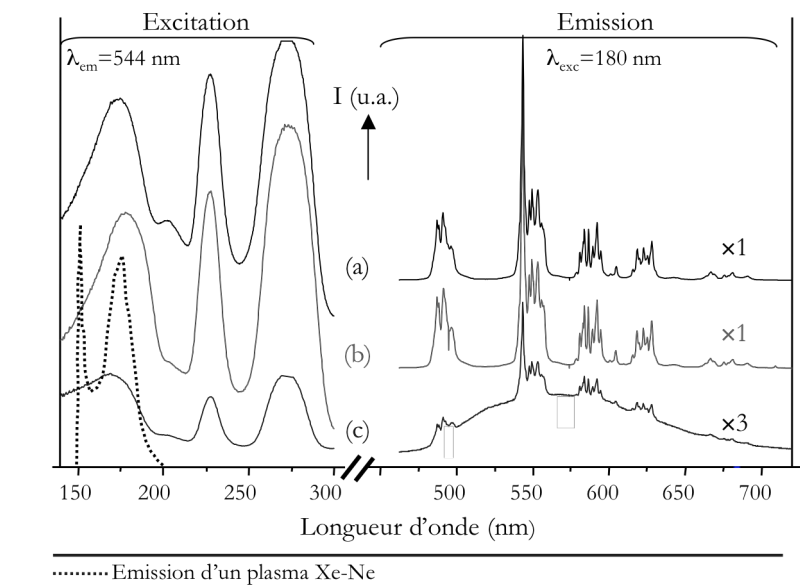
relativement faible entre les deux échantillons, l'échantillon dopé à 20% semble constituer le meilleur candidat pour des applications nécessitant une longueur d'onde à 147 nm.

### A.1.2.c) Influence des codopages

Tout comme les ions  $Gd^{3+}$ , les ions  $Ce^{3+}$  sont connus pour être de bons sensibilisateurs de l'ion  $Tb^{3+}$  dans de nombreuses matrices telles que les phosphates ou les borates<sup>1,31,41</sup>. Par conséquent, nous avons étudié l'influence de la substitution des ions  $Y^{3+}$  par les ions  $Gd^{3+}$  ou  $Ce^{3+}$  sur les propriétés optiques des poudres YAG :Tb(20%) à partir de poudres de YAG :Tb(20%), YGdAG :Tb(20%) (telle que  $\frac{[Y^{3+}]}{[Gd^{3+}]} = \frac{7}{3}$ ) et YAG :Tb(20%),Ce(1%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures. Les spectres d'excitation et d'émission obtenus sont représentés à la figure 3-27. Les positions des principales bandes d'absorption sont reportées dans le tableau 3-3.

Echantillon	Bande 1	Bande 2	Bande 3	Bande 4
YAG :Tb(20%)	175 nm	202,5 nm	228 nm	273 nm
YGdAG :Tb(20%)	178 nm	202,5 nm	228 nm	273 nm
YAG :Tb(20%), Ce(1%)	169 nm	202,5 nm	228 nm	273 nm

**Tableau 3-3 :** Positions des bandes d'absorption des spectres d'excitation présentés à la figure 3-27



**Figure 3-27 :** Spectres d'excitation ( $\lambda_{em}=544$  nm) et spectres d'émission ( $\lambda_{exc}=180$  nm) enregistrés à 300 K pour les poudres (a)YAG :Tb(20%), (b) YGdAG :Tb(20%) et (c) YAG :Tb(20%),Ce(1%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures

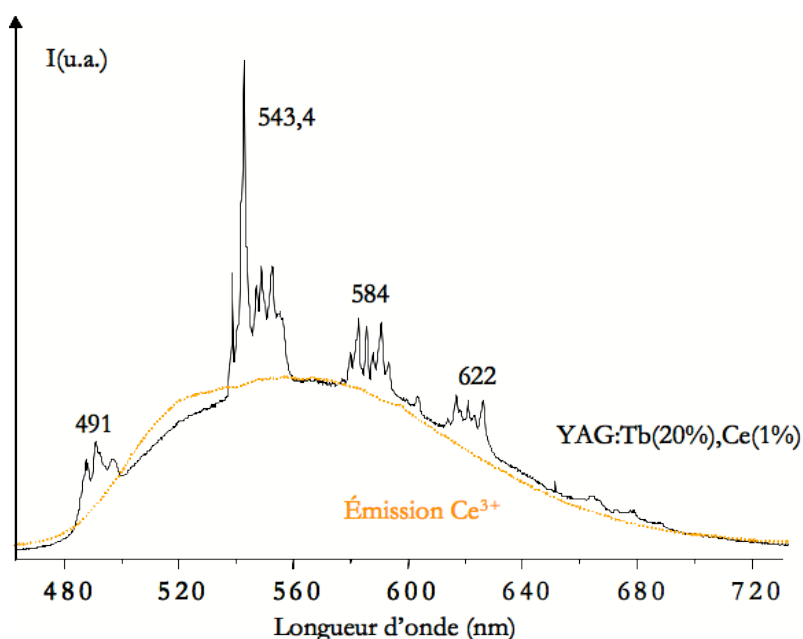
<sup>41</sup> G.W. Berkstresser, J. Shmulovich, T.C.D. Huo & G. Matulis, *J. Electrochem. Soc.* **134**, pp.2624-2628 (1987) « Growth Parameter Optimization and Tb<sup>3+</sup> Sensitization of Ce<sup>3+</sup> Activated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Phosphor »

On remarque que seule la bande d'absorption liée à l'excitation de la matrice voit sa position varier lors de l'ajout d'un codopant. D'autre part, aucune bande supplémentaire n'est observée. En fait, la bande d'absorption caractéristiques des transitions  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $Ce^{3+}$  dans ce domaine se situe autour de 230 nm ; par conséquent, même si cette bande est présente sur le spectre, elle est masquée par celle caractéristique des transitions  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $Tb^{3+}$  centrée sur 228 nm.

La présence d'ions  $Gd^{3+}$  au sein de la matrice conduit à un décalage de la bande d'absorption de la matrice vers les grandes longueurs d'onde (figure 3-27(b)) ce qui résulte en un meilleur recouvrement de cette bande avec le signal d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe. Cette tendance a déjà été observée dans des matrices borates<sup>34</sup> et peut être attribuée à la substitution des ions  $Y^{3+}$  par les ions  $Gd^{3+}$  de rayon ionique supérieur ( $r_{Y^{3+}} = 1.02 \text{ \AA}$  et  $r_{Gd^{3+}} = 1.053 \text{ \AA}$  en coordinence +VIII)<sup>17</sup>. Le matériau codopé par les ions  $Tb^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  se caractérise, quant à lui, par une plus faible absorption dans le domaine du VUV (figure 3-27(c)) en raison d'un décalage du signal vers les petites longueurs d'onde ainsi que d'une baisse significative de son intensité. Notons également que les ions  $Gd^{3+}$  entraînent une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption.

D'autre part, les spectres d'émission de ces mêmes échantillons sont présentés sur la figure 3-27. En présence de gadolinium, on obtient un spectre similaire à celui enregistré pour le YAG : $Tb(20\%)$  mais dont les signaux sont d'intensité 1,25 fois supérieure (figure 3-27(b)), indiquant un transfert d'énergie efficace entre la matrice et les ions  $Tb^{3+}$  avec les ions  $Gd^{3+}$  comme intermédiaires. Tout comme sous excitation dans l'UV, les ions  $Gd^{3+}$  agissent comme de bons sensibilisateurs de la fluorescence des ions  $Tb^{3+}$  au sein de la matrice YAG.

Dans le cas du codopage  $Tb^{3+}/Ce^{3+}$  (figure 3-27(b)), le spectre d'émission présente les transitions caractéristiques des deux types d'ions comme l'illustre la figure 3-28 . Ce phénomène témoigne d'un transfert d'énergie depuis la matrice hôte vers les deux types d'ions et d'un faible transfert d'énergie entre les ions  $Tb^{3+}$  et  $Ce^{3+}$ . Parallèlement, le codopage par les ions  $Ce^{3+}$ , même à hauteur de 1% molaire donne lieu à une baisse considérable de l'intensité d'émission. Un tel comportement a déjà été rapporté dans le YAG<sup>31</sup>, ainsi que dans d'autres matrices<sup>7,40</sup>.



**Figure 3-28** : Spectre d'émission de l'échantillon YAG :Tb(20%),Ce(1%) sous excitation VUV à 300 K

#### En résumé :

- L'étude des spectres d'excitation de la matrice YAG :Tb a montré qu'elle était combinable avec un plasma Xe grâce à une large bande d'absorption, correspondant à l'excitation de la matrice et centrée autour de 170 nm.
- Le phénomène de relaxation croisée a pu être mis en évidence sous excitation VUV.
- Une concentration optimale en ions  $Tb^{3+}$  de 10% a pu être déterminée sous excitation VUV (à 147 et 180 nm) ; au-delà de cette concentration, un phénomène d'auto-extinction a lieu.
- Le rendement de nos composés peut être sensiblement amélioré sous excitation VUV en codopant la matrice avec des ions  $Gd^{3+}$ . L'ajout d'ions  $Ce^{3+}$  conduit au contraire à une perte importante de l'intensité lumineuse.

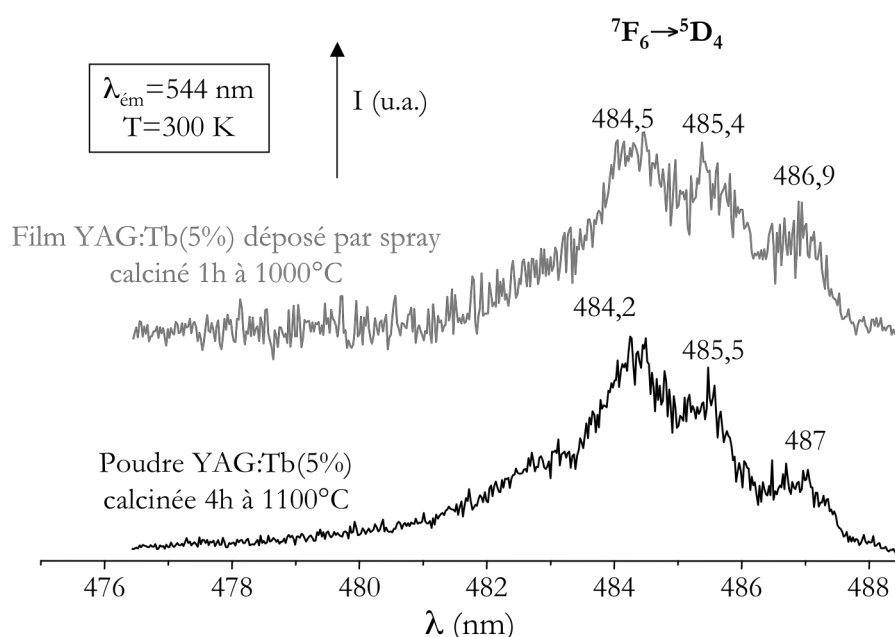
## **A.2 Étude des films minces**

Les propriétés optiques des films YAG dopés par les ions  $Tb^{3+}$  et élaborés par les techniques de dip-coating et spray ont été analysées sous excitations bleue, UV et VUV. Elles seront présentées dans les paragraphes suivants.

### A.2.1 Etude dans les domaines UV et visible

#### A.2.1.a) Excitation de la fluorescence

La figure 3-29 représente le spectre d'excitation enregistré à 300 K pour un film de YAG:Tb(5%) élaboré par spray et cristallisé (calcination à 1000°C pendant 1h – échantillon S011-C1A du tableau 2-3) dans le domaine du bleu. Ce spectre, réalisé en monitorant la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , est comparé à celui obtenu dans les mêmes conditions pour la poudre YAG:Tb(5%) calcinée à 1100°C. Ces spectres ont été enregistrés à l'aide du montage comportant le laser YAG:Nd<sup>3+</sup> à colorants.



**Figure 3-29** : Spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion Tb<sup>3+</sup> dans un film YAG:Tb(5%) élaboré par spray et calciné à 1000°C ; comparaison avec le spectre d'excitation de la poudre correspondante calcinée à 1100°C (enregistrements à 300 K)

Ces spectres se caractérisent par une large bande d'absorption disymétrique centrée à 485 nm au sein de laquelle on peut distinguer trois signaux situés à des longueurs d'onde comparables pour les deux types d'échantillons : 484,5 – 485,4 et 486,9 nm par exemple pour le film. Ces signaux sont attribuables aux transitions  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ <sup>4,5</sup>. Ces résultats montrent que la matrice YAG:Tb élaborée sous forme de dépôt peut être excitée dans le bleu au même titre que son homologue synthétisée sous forme de poudre.

De la même façon, les profils spectraux enregistrés sur le domaine 200-500 nm pour les dépôts cristallisés élaborés par spray et dip-coating (voir tableau 2-2 et tableau 2-3) sont similaires à ceux obtenus pour les poudres correspondantes (résultats non montrés ici). Par conséquent, à l'image de



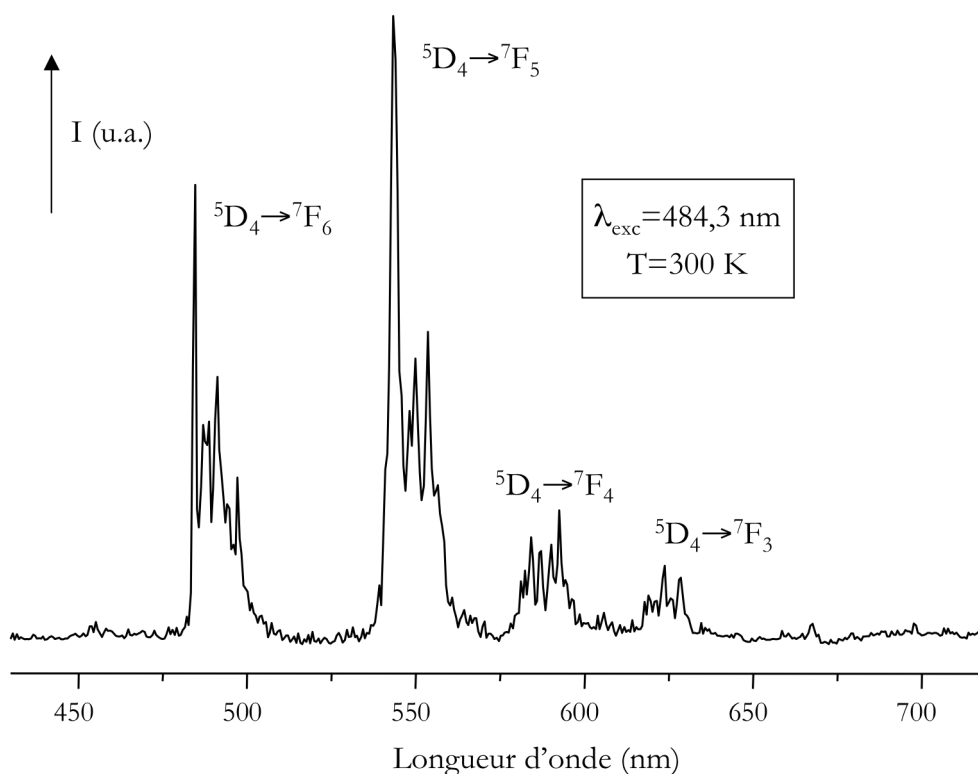
l'étude réalisée sur les poudres, les spectres d'émission des films dans le domaine UV-visible ont été effectués en excitant à des longueurs d'onde de 277 nm (lampe Xe comme source d'excitation) et 485 nm (à l'aide du laser YAG :Nd<sup>3+</sup> à colorants).

#### A.2.1.b) Émission de la fluorescence

##### ➤ Excitation à 485 nm

Le spectre d'émission de la fluorescence de l'ion Tb<sup>3+</sup> enregistré à 300K sous excitation bleue à partir d'un film YAG :Tb(5%) élaboré par spray (échantillon S011-C1A du tableau 2-3) est similaire à celui obtenu pour les poudres comme l'atteste la figure 3-30. On observe les principales transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=6, 5, 4$  et  $3$ ) et aucune bande d'émission n'apparaît avant 480 nm, ce qui témoigne du phénomène de relaxation croisée.

Notons que le rapport signal/bruit est relativement élevé et que les transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  avec  $J < 3$  ne sont pas discernables. Ceci s'explique par le fait que la quantité de matière déposée sur le substrat est faible (épaisseur de l'ordre du micron) ce qui résulte en une intensité lumineuse inférieure à celle de la poudre correspondante.



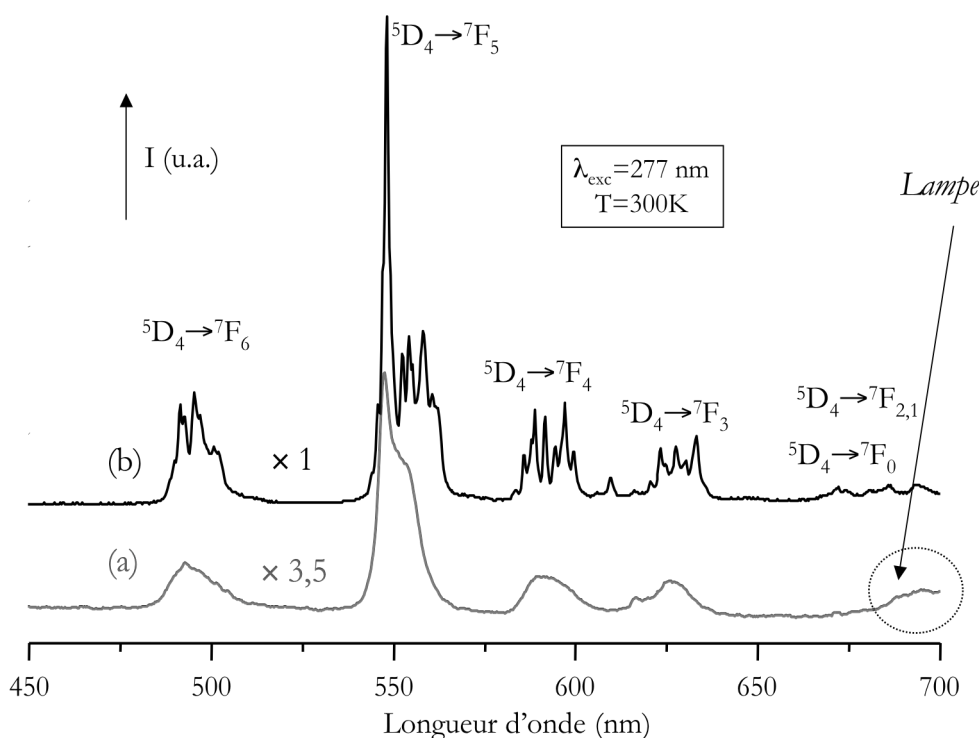
**Figure 3-30** : Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion Tb<sup>3+</sup> dans un film YAG :Tb(5%) élaboré par spray cristallisé (calcination à 1000°C) enregistré à 300K sous excitation bleue

Le même type de spectre d'émission est obtenu pour les revêtements élaborés par dip-coating et cristallisés (résultats non présentés).

➤ Excitation à 277 nm

Les spectres d'émission d'un film YAG:Tb(20%) élaboré par dip-coating avant et après cristallisation (échantillons S055-C2 du tableau 2-2) sont présentés à la figure 3-31.

Les transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  sont observables pour les deux spectres. Toutefois, on remarque que le spectre associé à l'échantillon amorphe (figure 3-31(a)) se caractérise par des bandes d'émission larges ne faisant pas apparaître les composantes des différentes transitions, observées pour les matériaux cristallisés (voir page 222). Ce profil spectral est caractéristique de la luminescence des terres-rares au sein de matériaux amorphes tels que les verres<sup>42</sup>. De plus, le matériau amorphe conduit à une fluorescence plus faible que celle issue du matériau cristallisé. Le spectre relatif au matériau cristallisé (figure 3-31(b)) est, quant à lui, semblable à celui obtenu pour la poudre correspondante. On y distingue même les transitions de faible intensité  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  avec  $J < 3$ .

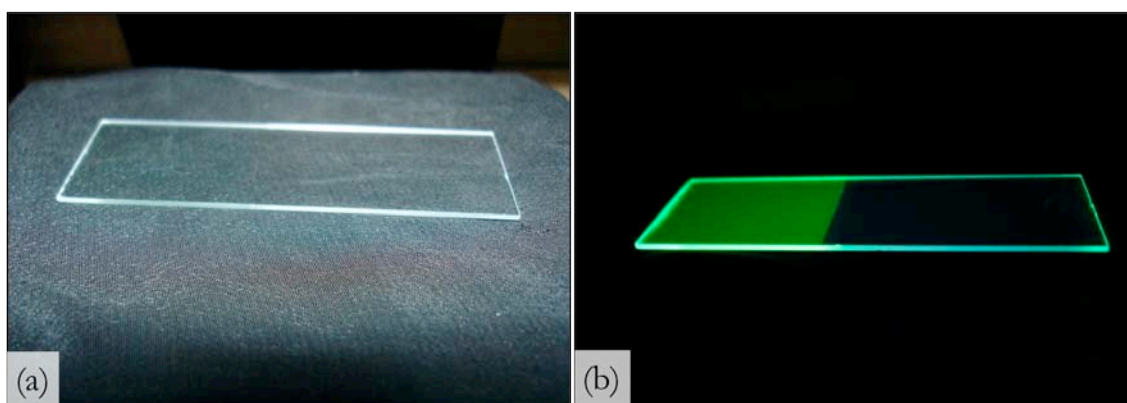


**Figure 3-31** : Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $Tb^{3+}$  dans les films YAG:Tb(20%) élaborés par dip-coating ((a)amorphe (400°C) et (b) cristallisé (1000°C) à 300K sous excitation UV

<sup>42</sup> T. Hayakawa, N. Kamata & K. Yamada, *J. Lumin.* **68**, pp.179-186 (1996) « Visible emission characteristics in  $Tb^{3+}$ -doped fluorescent glasses under selective excitation »

La faible intensité de l'émission des ions  $\text{Tb}^{3+}$  au sein du matériau amorphe peut s'expliquer par le fait que les centres émetteurs ne se trouvent pas dans un site de symétrie bien défini comme dans les phases cristallisées mais distribué autour de celui-ci. Notons également qu'après un traitement thermique à  $400^\circ\text{C}$  (comme c'est le cas pour notre échantillon), les résidus organiques présents peuvent jouer le rôle de pièges à l'origine de l'extinction de la fluorescence.

De plus, les positions des transitions  $4f \rightarrow 5d$  étant fortement dépendantes du champ cristallin, le caractère amorphe de l'échantillon modifie le profil spectral d'excitation du dépôt comme l'illustre la figure 3-34. L'enregistrement du spectre d'excitation de ce revêtement amorphe dans le domaine 200-500 nm n'a pu être réalisé ; toutefois, comme nous le verrons lors de l'étude des propriétés de nos revêtements dans le domaine VUV, le dépôt amorphe ne présente pas de bande d'absorption intense autour de 277 nm (voir figure 3-34 page 252), ce qui explique la faible intensité du signal obtenu en excitant à cette longueur d'onde. On obtient malgré ces conditions d'excitation défavorables un revêtement transparent luminescent.



**Figure 3-32** : Photographie d'un revêtement YAG :Tb(20%) calciné à  $400^\circ\text{C}$  (a) sans excitation et (b) sous excitation à 254 nm (lampe à mercure)

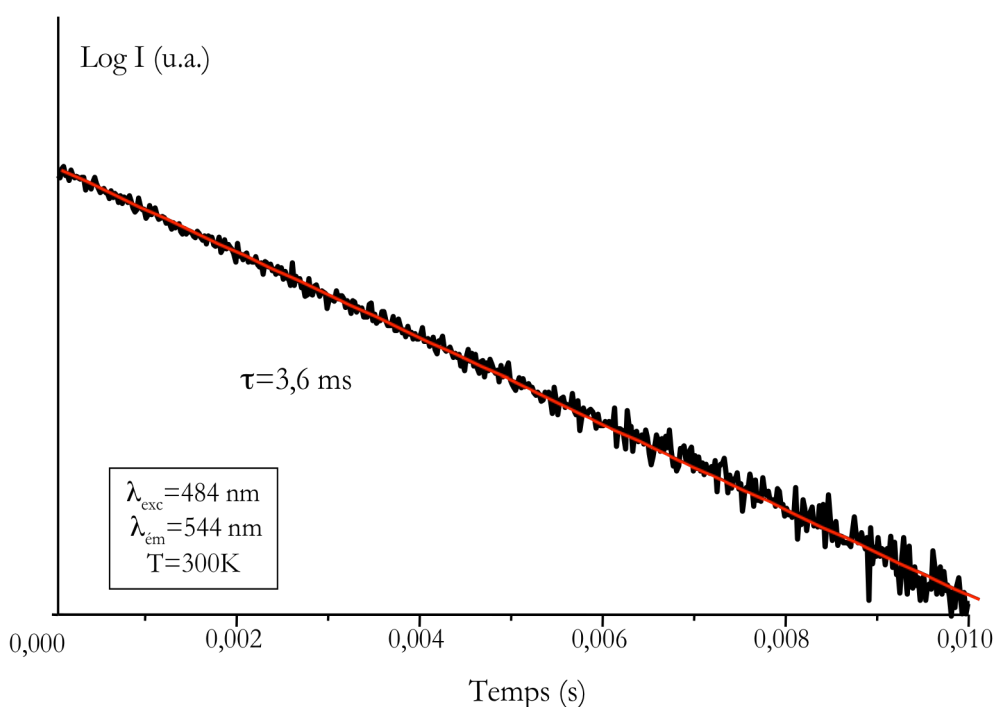
La figure 3-32 illustre les propriétés optiques de ce film sous excitation à 254 nm (plus favorable que celle à 277 nm). La luminescence de films amorphes (calcination à  $400^\circ\text{C}$  pour ce cas) s'avère très intéressante pour les applications visées dans le domaine de l'éclairage, pour lequel de nombreux supports ne peuvent subir un traitement thermique élevé (le verre par exemple).

#### A.2.1.c) Déclin de la fluorescence

Seul le déclin de la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  au sein du film YAG :Tb(5%) élaboré par spray (échantillon S011-C1A du tableau 2-3) et calciné 1h à  $1000^\circ\text{C}$  a été enregistré à l'aide du laser YAG :Nd $^{3+}$  à colorants.

Une représentation semi-logarithmique de ce déclin enregistré à 300 K sous excitation bleue en monitorant la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (située à 544 nm) met en évidence le caractère exponentiel de la décroissance. Associé à l'étude EXAFS réalisée sur un film élaboré par spray (Chapitre 2 :B.2.6 page 199), ce résultats permet de dire que les ions  $Tb^{3+}$  se situent dans un seul type de site géométrique, le site de symétrie  $D_2$  au sein duquel ils remplacent les ions  $Y^{3+}$ .

La constante de temps déterminée pour ce film ( $\tau=3,6$  ms) est légèrement plus élevée que celle de la poudre correspondante, évaluée dans les mêmes conditions ( $\tau=3,1$  ms).



**Figure 3-33** : Représentation semi-logarithmique du déclin de fluorescence de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  dans un film mince YAG :Tb(5%) élaboré par spray et cristallisé (calcination à 1000°C)

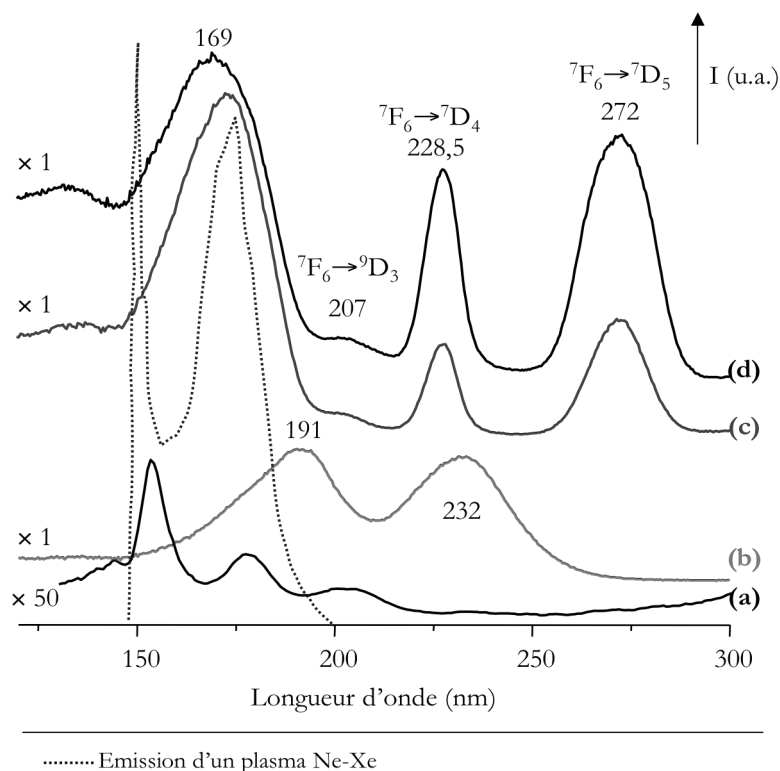
### A.2.2 Étude dans le domaine VUV

Les dépôts YAG :Tb(20%) élaborés par dip-coating (amorphe et cristallisé) et spray (échantillons S055-C2, S055-C2A du tableau 2-2 et S055-C1 du tableau 2-3) ont été étudiés dans le domaine du VUV. Les expériences ont été réalisées sur la ligne Superlumi du synchrotron Hasylab, dans des conditions similaires à celles utilisées pour les poudres correspondantes.

Les spectres d'excitation enregistrés pour ces échantillons ainsi que pour un substrat en quartz vierge en monitorant la raie  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  ( $\lambda_{em}=544$  nm) sont rassemblés sur la figure 3-34.

Les bandes relatives au substrat quartz (figure 3-34(d)) sont de très faibles intensités et ne sont observables sur aucun spectre relatif aux revêtements YAG :Tb(20%).

Les échantillons cristallisés (figure 3-34(c) et (d)) présentent des spectres similaires à ceux enregistrés pour les poudres (cf. figure 3-22). Ils se caractérisent pas une large bande d'absorption correspondant à l'excitation de la matrice ainsi que par trois autres signaux à 207, 228,5 et 272 nm pour lesquels l'interprétation est la même que celle introduite aux paragraphes a.2.1.a) et a.2.2 de ce chapitre. Ces signaux ont été indexés en conséquence sur la figure 3-34.

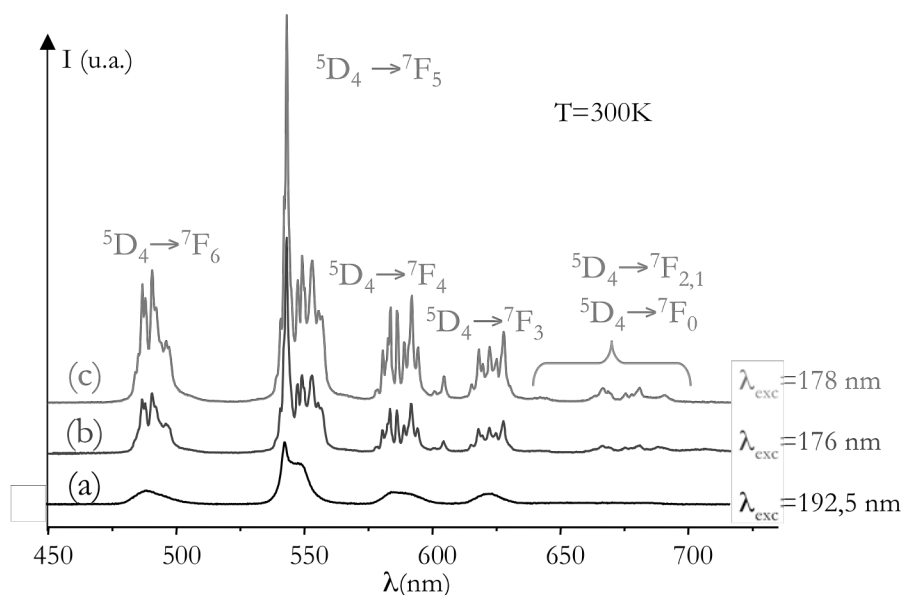


**Figure 3-34 :** Spectres d'excitation de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  enregistrés à 300 K en monitorant la raie  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  ( $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$ ) pour (a) un substrat quartz et des films YAG :Tb(20%) élaborés par dip-coating ((b) amorphe – 400°C et (c) cristallisé – 1000°C) et (d) spray (cristallisé – calcination à 900°C)

Concernant l'échantillon amorphe (figure 3-34(b)), on remarque que la bande d'absorption liée à l'excitation de la matrice a disparu ce qui est concordant avec le caractère amorphe de l'échantillon et avec l'environnement local peu structuré déterminé par EXAFS sur la poudre calcinée à 400°C (voir page 178). D'autre part, les bandes d'absorption liées aux transitions  $4f \rightarrow 5d$  ont également disparu et l'on observe deux bandes d'émission larges situées à 191 et 232 nm qui ne correspondent pas au substrat (figure 3-34(a)). On peut émettre l'hypothèse qu'elles sont attribuables aux transitions  $4f \rightarrow 5d$  qui se sont fortement décalées vers les grandes énergies sous l'effet d'un champ cristallin beaucoup plus faible que celui subi par les centres émetteurs  $\text{Tb}^{3+}$  dans la matrice cristallisée.

Il en résulte que les dépôts amorphes élaborés par dip-coating ne sont pas efficacement excités par un plasma Xe, sa première bande d'émission possédant un faible recouvrement avec le signal

d'émission d'une telle source d'excitation. Par conséquent, le spectre d'émission de cet échantillon a été enregistré sous une excitation autour de 191 nm tandis que ceux des échantillons cristallisés ont été effectués sous excitation à environ 177 nm (voir figure 3-35).



**Figure 3-35 :** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion Tb<sup>3+</sup> dans les films YAG :Tb(20%) élaborés par dip-coating ((a)amorphe – 400°C et (b) cristallisé – 1000°C) et (c) par spray (cristallisé – calcination à 900°C) enregistrés à 300K

Les spectres d'émission des phases cristallisées (figure 3-35(b) et (c)) sont similaires à ceux enregistrés pour les poudres sous excitation à 180 nm (figure 3-23) : on y observe les raies d'émission relatives aux transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=6...0$ ) de l'ion Tb<sup>3+</sup>. Le matériau amorphe (figure 3-35(a)) se caractérise par des bandes d'émission attribuables aux mêmes transitions mais ces bandes sont plus larges et mal résolues du fait du caractère amorphe de l'échantillon, à l'image des signaux observés sous excitation UV (cf. figure 3-31). De plus, l'intensité d'émission du revêtement amorphe est sensiblement plus faible que celles fournies par les échantillons cristallisés.

**En résumé :**

- La matrice YAG cristallisée élaborée sous forme de films minces présente les mêmes propriétés optiques que celle synthétisée sous forme de poudre : elle est combinable avec des sources d'excitation telles que les DELs UV ou bleue ainsi qu'avec les plasmas Ne-Xe et conduit alors à une intense fluorescence verte caractéristique de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$ .
- Les revêtements YAG:Tb amorphes et transparents élaborés par dip-coating possèdent de bonnes propriétés de luminescence : excités à une longueur d'onde adéquate, ils conduisent à la luminescence verte caractéristique du  $Tb^{3+}$ . Cette propriété s'avère intéressante si l'on envisage de déposer nos matériaux sur des supports « sensibles » tels que le verre.

### A.3 Du sol aux poudres cristallisées : étude en température et influence de l'acétylacétone

Comme nous l'avons vu largement au cours du chapitre 1 et du chapitre 2, le procédé sol-gel permet d'isoler des intermédiaires réactionnels et ainsi d'accéder à des mises en forme variées. Lors de ces travaux de thèse, nous nous sommes aperçus que les intermédiaires réactionnels (sol et poudres amorphes en particulier) rencontrés au cours de la synthèse de la matrice YAG:Tb présentaient l'avantage de posséder des propriétés de luminescence. De plus, les sols et xérogels apparaissent d'ores et déjà comme des candidats prometteurs dans les applications pour lesquelles un traitement thermique est impossible ou restreint: bioencapsulation<sup>43,44</sup>, médicaments à délivrance retardée<sup>45,46</sup>, utilisation de particules luminescentes comme sondes biologiques<sup>47,48</sup>, conducteurs protoniques<sup>49,50</sup>, films photographiques<sup>51</sup> ou encore appareillages électroluminescents<sup>52</sup>.

<sup>43</sup> I. Gill & A. Ballesteros, *TIBTECH* **18**, pp.282-296 (2000) « Bioencapsulation within synthetic polymers (Part 1): sol-gel encapsulated biologicals »

<sup>44</sup> B. Dunn, J.M. Miller, B.C. Dave, J.S. Valentine & J. I. Zink, *Acta Mater.* **46**, pp.737-741 (1998) « Strategies for encapsulating biomolecules in sol-gel matrices »

<sup>45</sup> S. Radin, G. El-Bassyouni, E.J. Vresilovic, E. Schepers & P. Ducheyne, *Biomaterials* **26**, pp.1043-1052. (2005) « In vivo tissue response to resorbable silica xerogels as controlled-release materials »

<sup>46</sup> P. Korteso, M. Ahola, M. Kangas, I. Kangasniemi, A. Yli-Urpo & J. Kiesvaara, *Int. J. Pharm.* **200**, pp.223-229 (2000) « In vitro evaluation of sol-gel processed spray dried silica gel microspheres as carrier in controlled drug delivery »

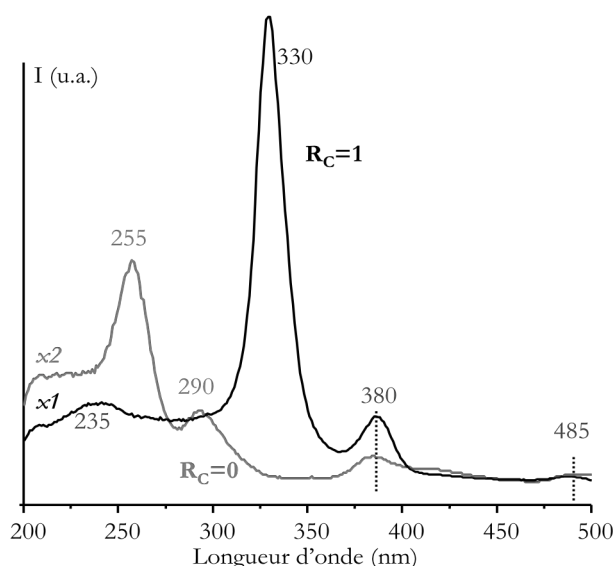
<sup>47</sup> A. Doat, F. Pellé, N. Gardant & A. Lebugle, *J. Solid State Chem.* **177**, pp.1179-1187 (2004) « Synthesis of luminescent bioapatite nanoparticles for utilization as a biological probe »

<sup>48</sup> M.M. Moronne, *Ultramicroscopy* **77**, pp.23-36 (1999) « Development of X-ray excitable luminescent probes for scanning X-ray microscopy »

Ces nombreux débouchés ont motivé l'étude des propriétés optiques des différents intermédiaires sols, xérogels et poudres amorphes rencontrés au cours de la synthèse de la matrice YAG:Tb. Dans le cadre de cette étude, nous avons également inclus l'étude de l'influence de l'ajout d'acétylacétone au cours de la synthèse sur ces différents types d'échantillons. Pour ce faire, nous avons choisi un taux de dopage en ions  $\text{Tb}^{3+}$  de 20% molaire, ce qui correspond à la concentration optimale sous excitation bleue. Nous avons élaboré simultanément deux séries d'échantillons, les uns étant non stabilisés par l'acétylacétone (taux de complexation  $R_C = \frac{[Al(O^iPr)_3]}{[acacH]} = 0$ ), les autres ayant été modifiés par cet agent chélatant ( $R_C=1$ ).

### A.3.1 Excitation de la fluorescence

Les spectres d'excitation enregistrés sur des sols YAG :Tb(20%) stabilisé par l'acétylacétone et non stabilisé sont représentés à la figure 3-35.



**Figure 3-36 :** Spectres d'excitation de sols YAG :Tb(20%) stabilisé ( $R_C=1$ ) et non stabilisé ( $R_C=0$ )—enregistrement réalisé à 300K en monitorant la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ém}}=544 \text{ nm}$ )

<sup>49</sup> P. Colombari & G. Velasco, *La Recherche* **148**, pp.1292-1295 (1983) « La microionique : une autre approche de la miniaturisation »

<sup>50</sup> P. Colombari, *L'industrie céramique* **792**, p.186-196 (1985) « Méthodes chimiques et procédés sol-gel : ou la mise en œuvre de poudres ultrafines »

<sup>51</sup> Kodak Pathé, Patent B.F. 2 318 442 (1977) & B.F. 2 429 252 (1979).

<sup>52</sup> N. V. Gaponenko et al, *Microelectron. Eng.* **81**, pp.255-261 (2005) « Optical and structural properties of sol-gel derived materials embedded in porous anodic alumina »



On constate de grandes différences de distributions spectrales entre les deux types de sols. Pour les deux échantillons, on observe principalement quatre signaux dont deux sont communs aux deux sols : une bande large à 380 nm ainsi qu'un signal de très faible intensité autour de 485 nm. En se basant sur l'analyse faite des spectres d'excitation relatifs aux poudres, ces signaux peuvent être associés aux transitions  $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$  et  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  de l'ion  $Tb^{3+}$  respectivement.

Pour l'échantillon stabilisé ( $R_c=1$ ), une bande d'absorption large et intense située à 330 nm ainsi qu'un signal à 235 nm sont observés. On peut émettre l'hypothèse qu'ils sont associés aux transitions  $4f \rightarrow 5d$ . En effet, ces dernières, contrairement aux transitions  $4f-4f$ , sont très sensibles au champ cristallin subi par l'ion  $Tb^{3+}$  : au sein du sol, matériau amorphe de type polymère, elles présentent donc un profil spectral très différent de celui observé pour la poudre cristallisée pour laquelle l'ion  $Tb^{3+}$  se situe dans un site de géométrie bien définie. Ces signaux sont différents de ceux observés dans les clusters de type  $Tb(acac)_3 \cdot 4H_2O$  pour lesquels le principal signal est situé autour de 300 nm<sup>53</sup>.

Selon le même raisonnement, les deux bandes d'absorption centrées à 255 et 290 nm pour l'échantillon non stabilisé ( $R_c=0$ ) peuvent être attribuées aux transitions  $4f \rightarrow 5d$ . Les différences notables enregistrées entre les deux types de sols traduisent l'influence de l'acac sur la sphère de coordination autour de l'ion  $Tb^{3+}$ , influence mise en évidence également par l'étude EXAFS effectuée sur les mêmes types de sols (voir page 182).

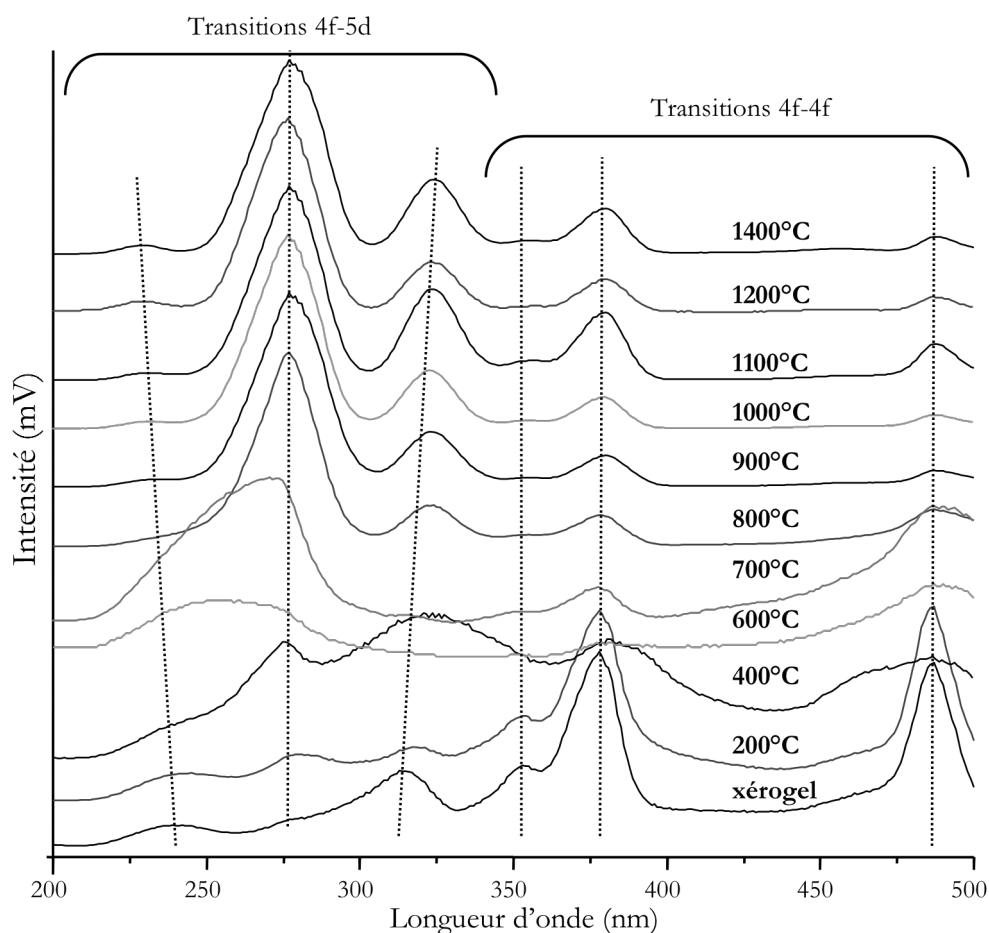
D'autre part, les spectres d'excitation ont été enregistrés pour les poudres YAG :Tb(20%) calcinées à différentes températures étudiées au cours du chapitre 2. Les résultats obtenus pour les échantillons non stabilisés et stabilisés sont rassemblés à la figure 3-37 et à la figure 3-38 respectivement.

Pour les deux types d'échantillons, on constate qu'au-delà d'une certaine température de calcination  $T$  on obtient le spectre d'excitation caractéristique de la poudre cristallisée interprété au paragraphe A.1.1.a) page 220. L'obtention de ce spectre caractéristique correspond en fait à la cristallisation de la matrice : les températures  $T$  observées ici, à savoir 800°C pour les échantillons non stabilisés et 700°C pour les échantillons stabilisés sont concordantes avec celles déterminées par diffraction des rayons X.

Pour les échantillons cristallisés, l'interprétation des bandes d'absorption est la même que celle exposée lors du paragraphe A.1.1.a). Notons toutefois que, pour ces échantillons, les positions des bandes  $4f-5d$  varient légèrement, ce qui témoigne d'une évolution de la sphère de coordination autour de l'ion  $Tb^{3+}$  même au-delà de la cristallisation de la matrice. Ces résultats sont en accord avec les analyses EXAFS menées sur ces mêmes échantillons (voir page 183).

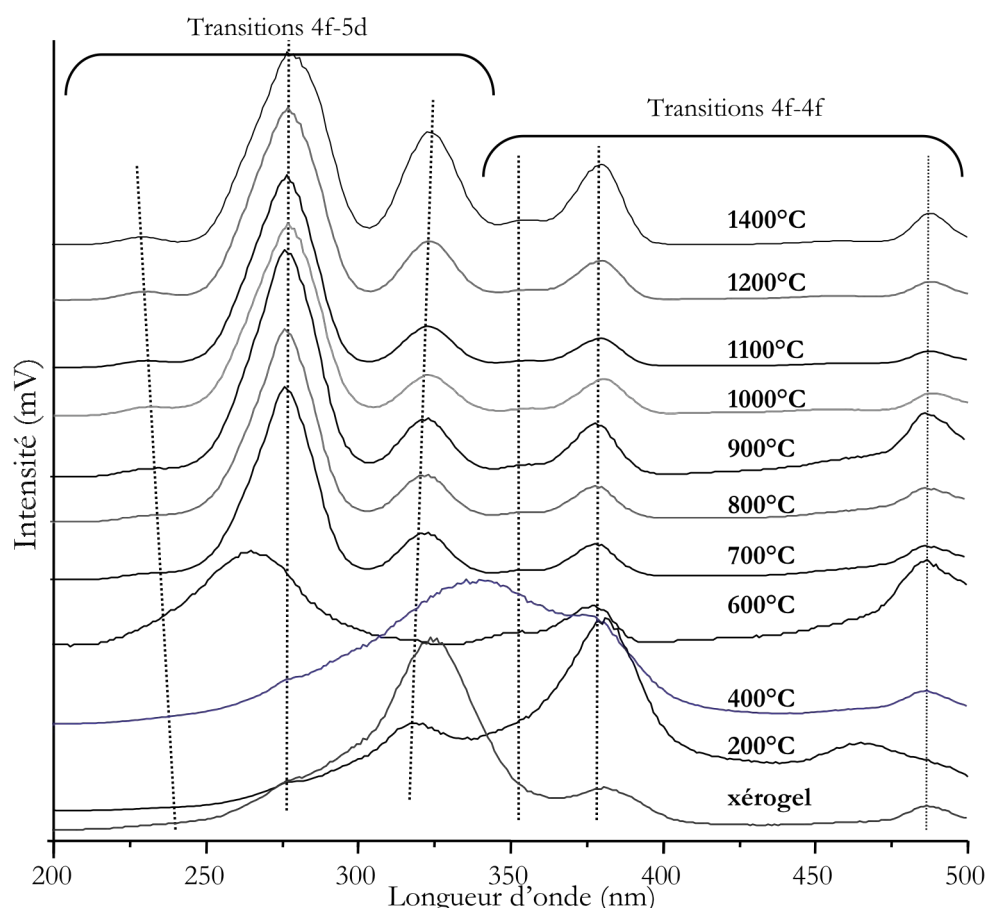
---

<sup>53</sup> R. Wang, D. Song & S. Wang, *Chem. Comm.* **2002**, pp.368-369 (2002) « Toward constructing nanoscale hydroxo-lanthanide clusters: syntheses and characterizations of novel tetradecanuclear hydroxo-lanthanide clusters »



**Figure 3-37** : Spectres d'excitation des poudres YAG :Tb(20%) non stabilisées ( $R_c=0$ ) et calcinées à différentes températures – enregistrements réalisés à 300K en monitorant la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  ( $\lambda_{em}=544$  nm)

Pour les échantillons amorphes, stabilisés ou non, on observe, quelle que soit la température de calcination, les bandes situées autour de 380 et 485 nm, relatives aux transitions  $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$  et  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  de l'ion  $Tb^{3+}$  respectivement. La bande relative à la transition  $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$  (située autour de 355 nm) est également observée dans la majorité des spectres associés aux composés amorphes.

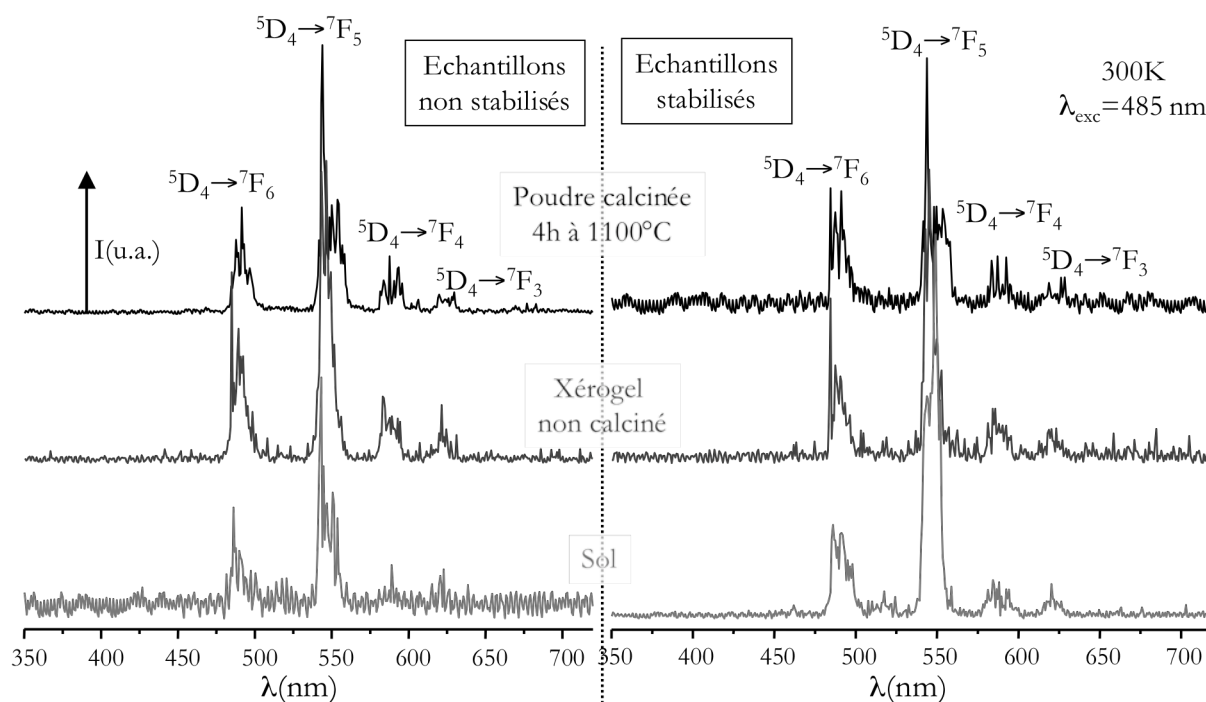


**Figure 3-38** : Spectres d'excitation des poudres YAG :Tb(20%) stabilisées ( $R_c=1$ ) et calcinées à différentes températures – enregistrements réalisés à 300K en monitorant la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  ( $\lambda_{em}=544$  nm)

La plus importante évolution de profil spectral concerne les transitions 4f-5d dont on a vu précédemment qu'elles sont très sensibles au champ cristallin. Il semble donc normal que ces bandes voient leurs positions et leurs intensités respectives varier avec le traitement thermique, ce qui traduit une réorganisation de la matrice. Cette réorganisation structurale diffère avec le type d'échantillon : les matériaux stabilisés calcinés à une température inférieure à 700°C (voir figure 3-38) se caractérisent en effet par une distribution spectrale très différente de celle obtenue pour leurs homologues non stabilisés. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus lors de l'analyse du processus de cristallisation réalisée au chapitre 2, notamment par les techniques ATG/ATD et SAXS.

### A.3.2 Emission de la fluorescence

Les spectres d'émission enregistrés sous excitation bleue pour les sols, xérogels et poudres calcinées à 1100°C, stabilisés et non stabilisés sont présentés à la figure 3-39.

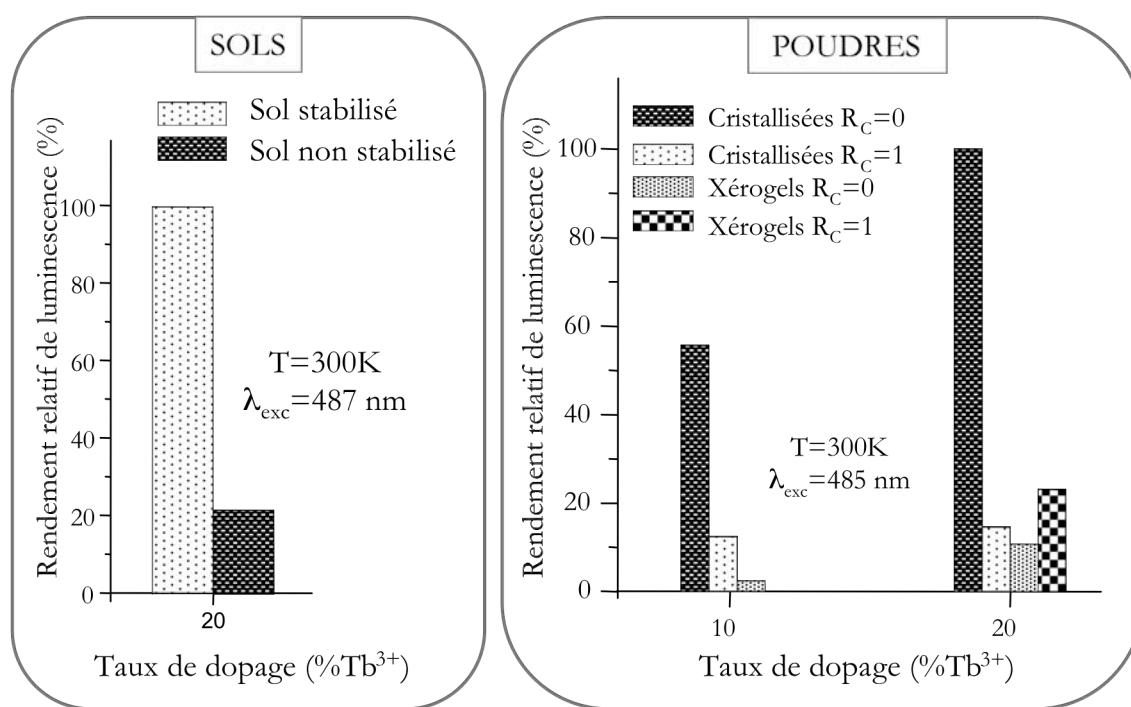


**Figure 3-39 :** Spectres d'émission enregistrés à 300K pour différents types d'échantillons YAG:Tb(20%) sous excitation bleue

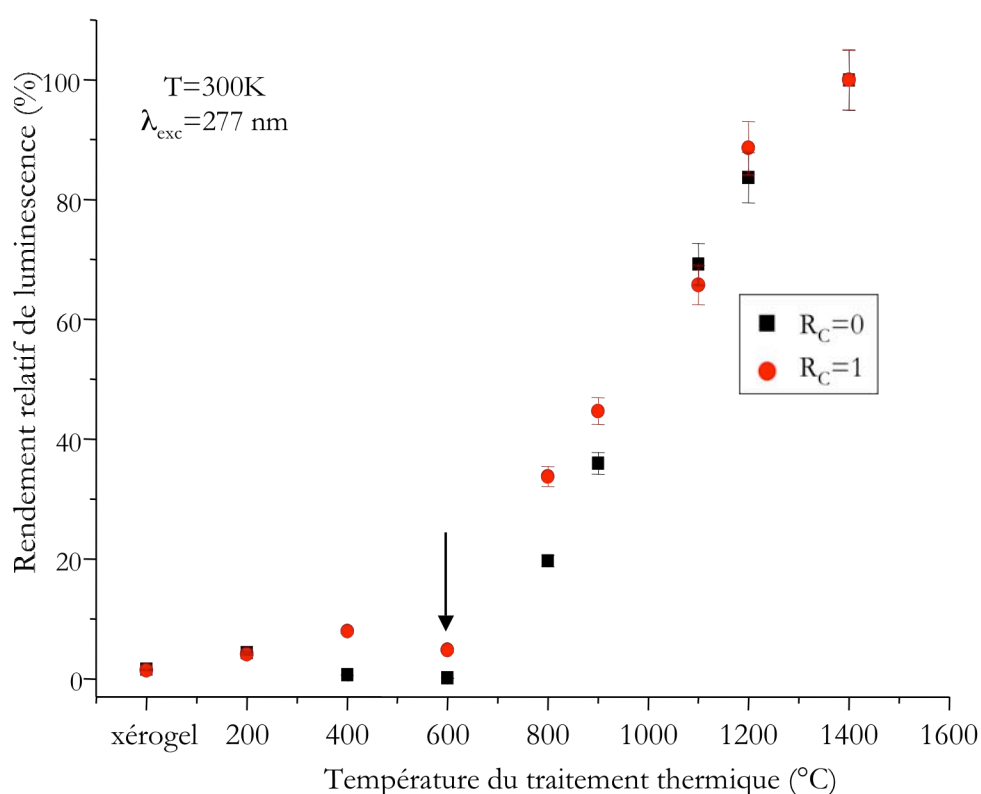
Quel que soit l'échantillon étudié, on observe les bandes d'émission caractéristiques des transitions d'émission  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j=6 \dots 3$ ) de l'ion  $Tb^{3+}$ . Aucun signal n'est observé en-dessous de 480 nm ce qui traduit le phénomène de relaxation croisée dépeuplant le niveau  $^5D_3$  au profit du niveau  $^5D_4$ . Les distributions spectrales ne semblent pas évoluer de manière importante entre les différents types d'échantillons.

En calculant l'aire sous la bande d'émission correspondant la transition la plus intense  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  pour ces différents échantillons, les rendements relatifs de luminescence ont été déterminés et sont présentés à la figure 3-40. On constate que, dans le cas des matériaux amorphes, le rendement relatif de luminescence sous excitation bleue est plus important en présence d'acacH tandis que dans le cas des poudres calcinées à 1100°C, le comportement inverse est observé. On peut supposer que ce comportement est lié à la présence de groupements organiques au sein de la matrice.

La figure 3-41 présente le même type d'étude menée sous excitation à 277 nm sur les échantillons poudres calcinées à différentes températures. On constate que l'ajout d'acacH lors de la synthèse conduit à des matériaux plus efficaces en terme de rendement relatif de luminescence que leurs homologues non stabilisés pour des températures de calcination comprises entre 400°C et 900°C. Les échantillons calcinés en-dessous de 200°C et au-delà de 1000°C présentent des rendement comparables sous excitation à 277 nm.

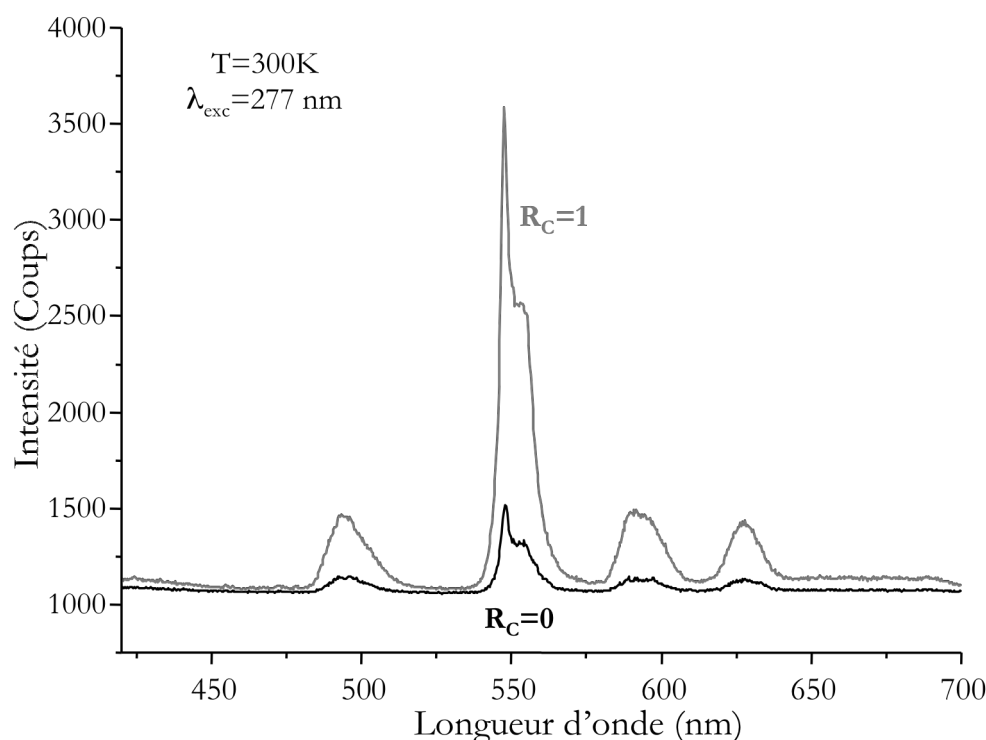


**Figure 3-40 :** Rendements relatifs de luminescence déterminés sous excitation bleue pour des sols, xérogels et poudres cristallisées calcinées à 1100°C pendant 4h



**Figure 3-41 :** Rendements relatifs de luminescence déterminés sous excitation UV pour des poudres YAG :Tb(20%) calcinées à différentes températures pendant 4h

On peut attribuer ce comportement aux réorganisations structurales différentes des deux types d'échantillons, dont on a vu qu'elles étaient plus marquées sur cette plage de température 400-900°C. En particulier, nous avons pu mettre en évidence au cours du chapitre 2 une élimination plus précoce des résidus organiques pour les échantillons stabilisés. Il en résulte, entre autres, des aspects macroscopiquement observables très différents pour les poudres comme nous avons pu le constater à l'aide de la photographie présentée à la figure 2-28 page 149 : les poudres non stabilisées demeurent grises à des températures de calcination élevées (jusqu'à 800°C environ) ce que nous avons pu relier à la présence de carbone graphitique à l'aide d'une analyse RPE (voir page 150). La présence de ce carbone entraîne une extinction de la luminescence : on observe une diminution du rendement relatif de luminescence marquée pour les deux types d'échantillons calcinés à 600°C qui sont ceux qui contiennent le plus de porteurs de spin. Pour ces échantillons (calcinés entre 400°C et 900°C), l'ajout d'acacH lors de la synthèse conduit à une amélioration sensible de l'intensité lumineuse, comme l'illustre la représentation des spectres d'émission relatifs aux échantillons calcinés à 600°C rapportée à la figure 3-42.



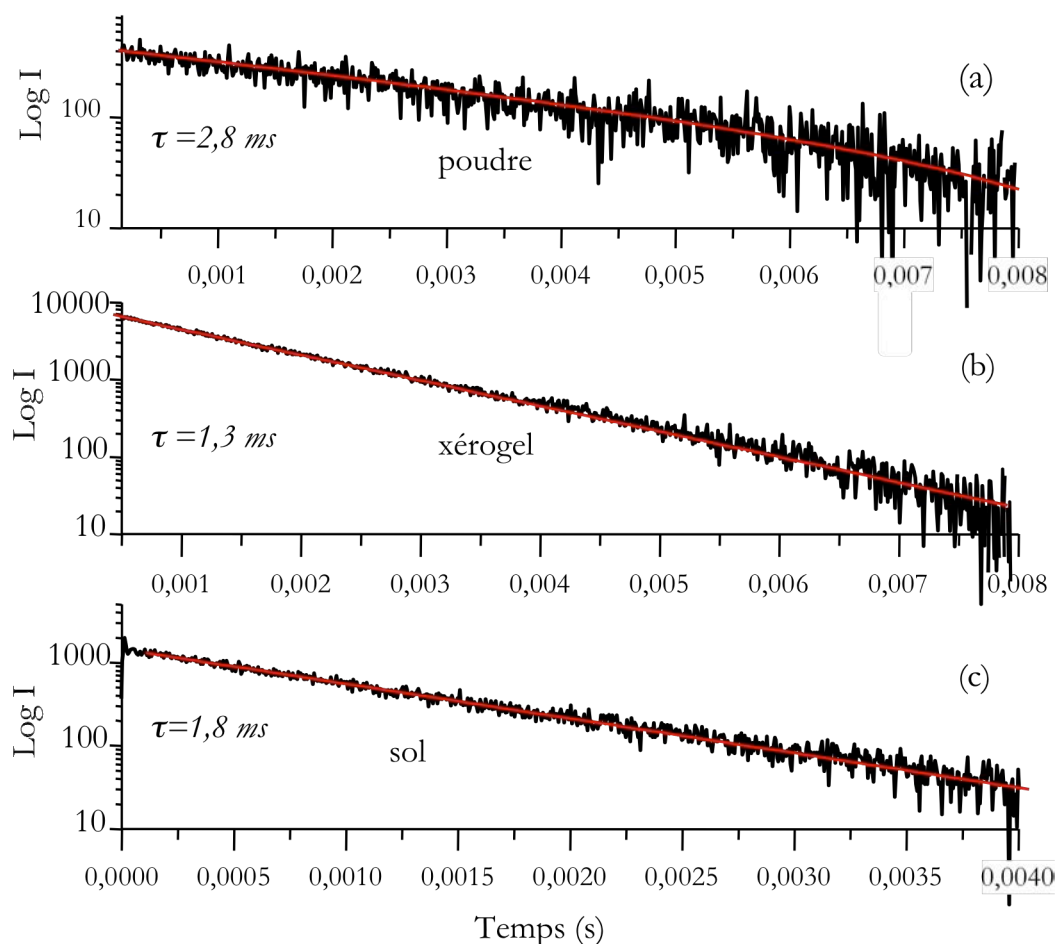
**Figure 3-42 :** Spectres d'émission sous excitation à 277 nm ( $T=300$  K) de poudres YAG :Tb(20%) calcinées à 600°C pendant 4h

A 1100°C, les échantillons stabilisés et non stabilisés se distinguent essentiellement par leur morphologie très différente comme ceci a pu être illustré par l'enregistrement des clichés MEB présentés à la figure 2-37 page 162. Il semble que ce soit ce paramètre qui influence les performances

du matériau final. Notons que ce critère a une incidence plus marquée sous excitation bleue que sous excitation UV.

### A.3.3 Déclins de la fluorescence

Les déclins de la fluorescence des différents intermédiaires réactionnels non stabilisés ont été enregistrés à 300K sous excitation bleue en monitorant la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$ . Quelques résultats sont présentés à la figure 3-43.



**Figure 3-43 :** Représentation semi-logarithmique des déclins de fluorescence de l'ion  $Tb^{3+}$  enregistés à 300K en monitorant la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  sous excitation à 484 nm dans les échantillons non stabilisés ( $R_c=0$ ) YAG :Tb(20%) (a)poudre calcinée à 1100°C, (b)xérogel et (c)sol

On constate que les trois types d'intermédiaires se caractérisent par un déclin de fluorescence mono-exponentiel. Dans le cas de la poudre, nous avons vu que cela traduisait le fait que l'ion  $Tb^{3+}$  se situe dans un seul type de sites cristallographiques au sein de la matrice YAG. Le même type de remarque serait délicat à appliquer aux matériaux amorphes pour lesquels la géométrie des sites n'est pas bien définie. On peut néanmoins affirmer, de par le caractère mono-exponentiel des déclins, que les

ions  $\text{Tb}^{3+}$  se trouvent, au sein des sols et xérogels, distribués dans des sites équivalents avec des environnements identiques.

Le Tableau 3-4 rassemble les résultats obtenus pour les différents types d'échantillons, stabilisés ou non.

Echantillon	Taux de dopage	$\lambda_{\text{ém}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{exc}}(\text{nm})$	$\tau_1 (\text{ms})$
Sols stabilisés	5	544	484	1,0
	10			1,7
	20			1,1
Sols non stabilisés	20			1,8
	30			1,9
Xérogels stabilisés	10			0,9
	20			0,9
Xérogels non stabilisés	0,2			1,2
	0,4			1,2
	1			1,2
	5			1,3
	10			1,2
	20			1,3
	30			1,1
Poudres cristallisées stabilisées ( $T=1100^\circ\text{C}$ )	10			3,4
	20			3,3
Poudres cristallisées non stabilisées ( $T=1100^\circ\text{C}$ )	0,4			3,0
	1			3,6
	5			3,9
	10			4,5
	20			2,8
	30			1,4

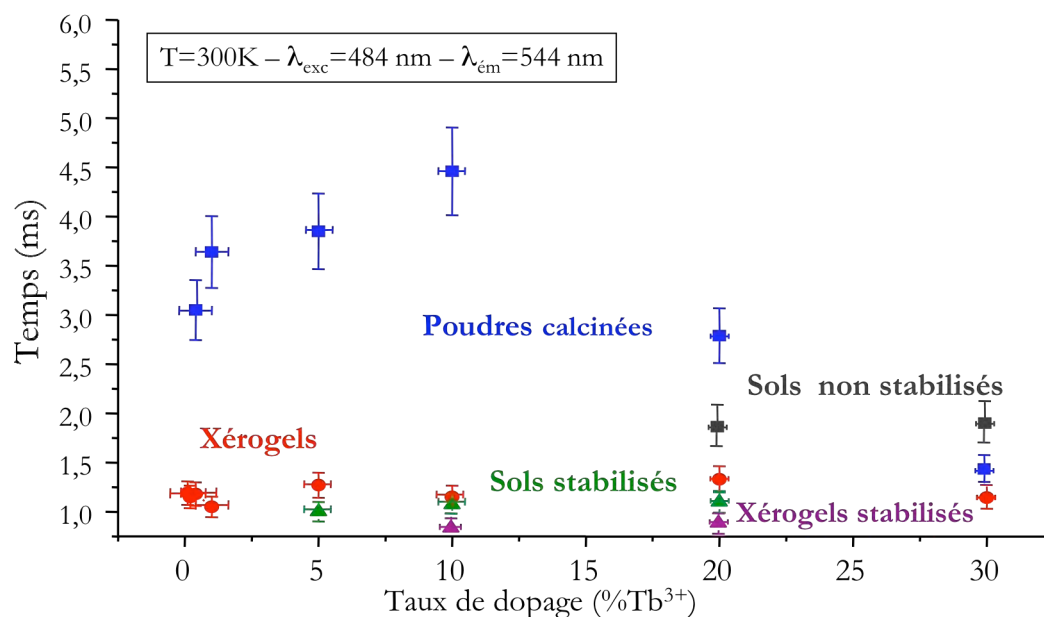
**Tableau 3-4 :** Evolution des durées de vie de la fluorescence à 300K de la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  selon le type d'échantillon et la concentration en ions dopants

On remarque que les durées de vie déterminées sont bien plus courtes pour les matériaux amorphes que pour la poudre cristallisée, que les échantillons soient stabilisés ou non par l'acacH. Ce comportement est lié à la présence de groupements organiques qui agissent comme des promoteurs de relaxation non radiative, notamment par l'intermédiaire des vibrations liées aux groupements C-H et/ou O-H et conduisent de ce fait à la diminution de la luminescence. On constate par ailleurs que cette durée de vie associée aux matériaux amorphes ne varie quasiment pas en fonction du taux de terbium incorporé dans la matrice, ce qui n'est pas le cas de celle relative aux matériaux cristallisés (voir figure 3-44).

Notons que la durée de vie des matériaux amorphes stabilisés est légèrement plus faible que celle de leurs homologues non stabilisés ; ceci s'explique par le fait que l'ajout d'acacH au cours de la synthèse augmente la quantité des groupements organiques à l'origine de l'extinction de la



luminescence. Après traitement thermique, les durées de vie des deux types de poudres cristallisées sont semblables.



**Figure 3-44 :** Evolution des déclin de fluorescence à 300 K de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  sous excitation à 484 nm selon le taux de dopage en ions  $Tb^{3+}$

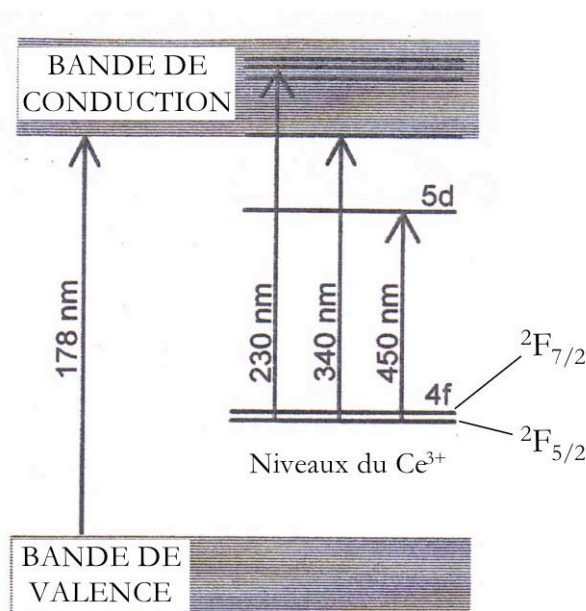
#### En résumé :

- Le procédé sol-gel a permis l'élaboration de matériaux amorphes de formulation YAG:Tb possédant des propriétés de luminescence intéressantes et proches de celles du matériau cristallisé.
- L'ajout d'acacH au cours de la synthèse donne lieu à une amélioration importante de l'intensité lumineuse sous excitation à 277 nm pour les matrices YAG:Tb calcinée à des températures comprises entre 400 et 900°C. Pour les autres traitements thermiques étudiés, les résultats obtenus pour les échantillons stabilisés et non stabilisés sont semblables.
- Sous excitation bleue, l'ajout d'acacH au cours de la synthèse conduit à des matériaux amorphes plus efficaces que leurs homologues non modifiés mais les poudres cristallisées présentent le comportement inverse.
- Les durées de vie des échantillons amorphes sont plus courtes que celles des échantillons cristallisés du fait de la présence de groupements organiques au sein de la matrice, que les échantillons soient modifiés par l'acacH ou non. Ces durées de vie n'évoluent que très peu avec le taux de dopage.

## B Matrice YAG dopée au cérium

Nous avons vu, au cours du chapitre 1, que la matrice YAG :Ce constitue le luminophore le plus intéressant pour l'élaboration de DELs blanches basées sur l'émission d'une DEL bleue, et ce en raison de l'intense fluorescence jaune qu'il produit quand il est excité dans le bleu<sup>54,55</sup>. Par conséquent, nous avons étudié les propriétés optiques de nos composés dopés par l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  sous excitation bleue mais aussi sous des longueurs d'onde d'excitation susceptibles d'être générées par les sources envisagées au cours du chapitre 1 pour remplacer le mercure dans les lampes. Pour chaque longueur d'onde d'excitation utilisée, un taux optimal en ions  $\text{Ce}^{3+}$  au sein de la matrice YAG a été déterminé. L'influence de la composition de la matrice sur le rendement lumineux de ces composés a également été analysée.

Afin de faciliter la compréhension des spectres d'excitation et d'émission présentés dans les paragraphes qui vont suivre, le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  au sein de la matrice YAG défini par Zych et ses collaborateurs<sup>56</sup> est rappelé à la figure 3-45.



**Figure 3-45 :** Diagramme schématisant les niveaux d'énergie ainsi que la structure de bande d'un monocristal YAG : $\text{Ce}^{3+}$

<sup>54</sup> S. Nakamura, S. Pearton & G. Fasol, *The Blue Laser Diode – The Complete Story*, Springer, Berlin, 2000 (2<sup>nd</sup>e édition).

<sup>55</sup> A. A. Setlur, A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, G. Chandran, H. Aiyer, M. V. Shankar, and S. E. Weaver, *Proc. SPIE* **5187**, pp.142-149 (2004) «  $\text{Ce}^{3+}$  based phosphors for blue LED excitation »

<sup>56</sup> E. Zych, C. Brecher & J. Glodo, *J. Phys. :Condens. Matter* **12**, pp.1947-1958 (2000) « Kinetics of emission in YAG :Ce single crystal : the role of traps »

## B.1 Etude des poudres cristallisées

### B.1.1 Etude dans l'ultraviolet et le visible

#### B.1.1.a) Excitation de la fluorescence

Les spectres d'excitation des poudres YAG :Ce(x mol%) cristallisées (x compris entre 0,1 et 5- voir tableau 2-1) dans le domaine 200-500 nm ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'une lampe Xe (voir détails en Annexes). Les distributions spectrales sont identiques quelle que soit la concentration en ions  $\text{Ce}^{3+}$  étudiée (voir tableau 2-1). Le spectre d'excitation obtenu pour la poudre YAG :Ce(1%) calcinée 4h à 1100°C est présenté à la figure 3-46(a).

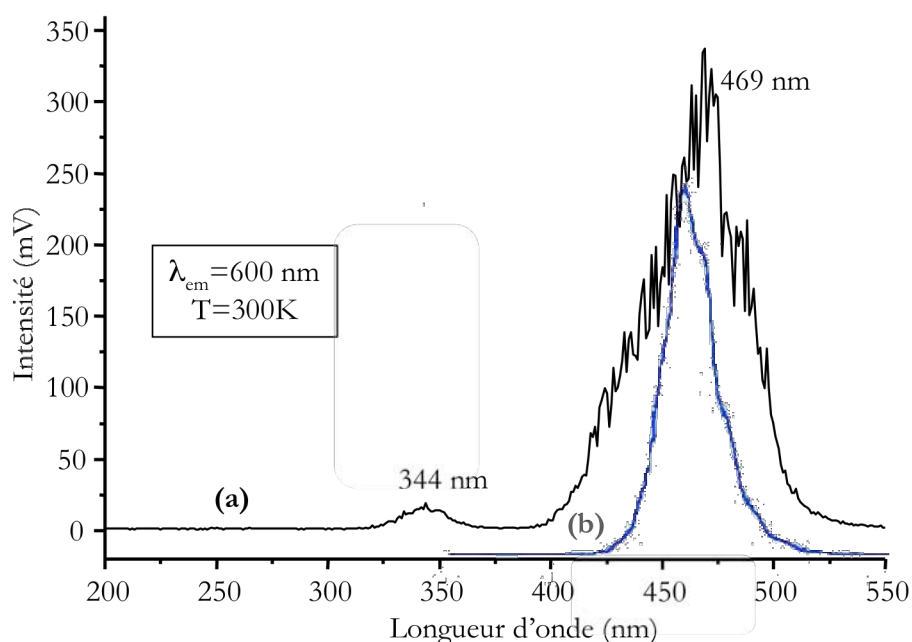
On y observe deux bandes d'absorption : une très intense et très large dont le maximum d'intensité se situe à 469 nm et une autre autour de 344 nm, d'intensité beaucoup plus faible. Comme en témoigne la figure 3-45, ces bandes peuvent être attribuées aux transitions du niveau fondamental  $^2\text{F}_{5/2}$  vers les états excités 5d. Sous l'effet du champ cristallin, on a une levée de dégénérescence de la configuration 5d en 5 sous-niveaux<sup>1,56,57,58,59</sup> : les deux sous-niveaux les plus bas, que nous appellerons niveaux  $^2\text{D}_{3/2}$  et  $^2\text{D}_{5/2}$  (notations adoptées par Shmulovich *et al.*<sup>60</sup> entre autres) sont caractérisés par des énergies d'environ 21500  $\text{cm}^{-1}$  (465 nm) et 29000  $\text{cm}^{-1}$  (345 nm) respectivement. Les trois autres sous-niveaux se situent dans la bande de conduction de la matrice et les énergies qui leur sont attribuées diffèrent selon la méthode utilisée pour les déterminer<sup>32,56,57</sup>. En général, ces trois niveaux sont difficilement différenciables, si bien que l'on observe un signal unique caractéristique de plusieurs transitions situé à une énergie intermédiaire<sup>59</sup>, à environ 230 nm/43478  $\text{cm}^{-1}$  (voir figure 3-45). Notons que, dans le cas de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ , les transitions 4f→5d sont toutes permises de spin.

<sup>57</sup> P. Dorenbos, *J. Lumin.* **99**, pp.283-299 (2002) « 5d-level energies of  $\text{Ce}^{3+}$  and the crystalline environment. IV. Aluminates and « simple » oxides »

<sup>58</sup> H. Merenga, J. Andriessen & C.W.E. Van Eijk, *Radiat. Meas.* **24**, pp.343-346 (1995) « Positions of 4f and 5d energy levels of  $\text{Ce}^{3+}$  in the band gap of  $\text{CeF}_3$ , YAG and LSO »

<sup>59</sup> E. Zych, C. Brecher, A.J. Wojtowicz & H. Lingertat, *J. Lumin.* **75**, pp.193-203 (1997) « Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials »

<sup>60</sup> J. Shmulovich, G.W. Berkstresser & D. Brasen, *J. Chem. Phys.* **82**, pp.3078-3082 (1985) «  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  energy transfer in  $\text{Tb}^{3+}:\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$  single crystals »



**Figure 3-46 :** (a) Spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans une poudre YAG :Ce(1%) calcinée à 1100°C et (b) signal d'émission caractéristique d'une DEL bleue classique à base de GaN

D'après ces données, les bandes situées à 344 nm et 469 nm sont alors attribuables aux transitions  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{D}_{5/2}$  et  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{D}_{3/2}$  respectivement. Le signal censé se trouver vers 230 nm n'est pas observé ce que l'on peut expliquer par le fait qu'il est peut-être « écrasé » par la bande d'absorption très intense localisée à 469 nm.

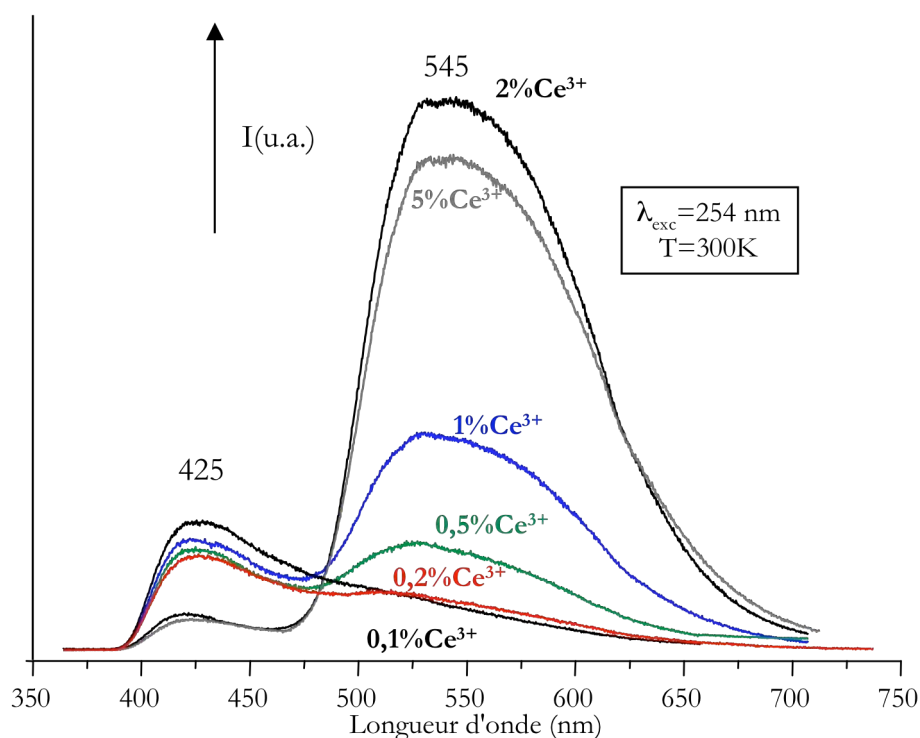
Par ailleurs, cette bande d'absorption coïncide parfaitement avec le signal d'émission d'une DEL bleue classique à base de GaN (voir figure 3-46(b)). Nos matrices élaborées par le procédé sol-gel sont donc excitable par ce type de sources lumineuses.

#### B.1.1.b) Emission de la fluorescence

##### ➤ Etude sous excitation UV

Bien que nous n'ayons pas observé, sur les spectres d'excitation tels que celui présenté à la figure 3-46, de bande d'absorption dans ce domaine de longueur d'onde, nous avons réalisé les spectres d'émission de nos composés sous excitation à 254 nm à l'aide d'une lampe à mercure, l'émission de fluorescence étant enregistrée à l'aide d'une caméra CCD. Ces manipulations se sont déroulées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) de l'Université Claude Bernard (Lyon I), en collaboration avec B. Moine et C. Dujardin.

Les spectres enregistrés à 300K pour les poudres YAG :Ce(x%) calcinées 4h à 1100°C sont présentés à la figure 3-47.



**Figure 3-47** : Spectres d'émission enregistrés sous excitation UV (254 nm) à 300K pour les poudres YAG :Ce(x%) calcinées à 1100°C

Ces spectres sont constitués de deux bandes d'émission larges et asymétriques centrées à 425 nm et 545 nm environ. Cette dernière est caractéristique des transitions  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_J$  ( $J=5/2$  ou  $7/2$ ), difficilement différenciables à 300K du fait de leur faible différence d'énergies. Tandis que le signal situé à 545 nm est très souvent présenté dans la littérature<sup>1,55,59</sup>, peu de travaux font état de la bande d'émission localisée vers 425 nm<sup>61,62,63,64</sup>. En se basant sur les travaux de Wang *et al.*<sup>61</sup> ou de Lin et Qu<sup>63</sup>, on peut dire que cette bande correspond aux transitions  $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_J$  ( $J=5/2$  ou  $7/2$ ).

On peut remarquer que le rapport d'intensités entre ces deux bandes d'émission est fortement dépendant de la concentration en ions  $Ce^{3+}$  contenu dans l'échantillon : le spectre de la poudre dopée à 0,1% en ions  $Ce^{3+}$  se caractérise presque exclusivement par la première bande située à 425 nm alors que la poudre dopée à 2% en ions  $Ce^{3+}$ , qui correspond d'ailleurs à l'échantillon le plus performant en

<sup>61</sup> G. Blasse & A. Bril, *Appl. Phys. Lett.* **11**, pp.53-54 (1967) « A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television : yellow-emitting  $Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$  »

<sup>62</sup> Z. Wang, M. Xu, W. Zhang & M. Yin, *J. Lumin.* **122-123**, pp.437-439 (2007) « Synthesis and luminescent properties of nano-scale LuAG :RE<sup>3+</sup> (Ce,Eu) phosphors prepared by co-precipitation method »

<sup>63</sup> J. Lin & Q. Su, *J. Mater. Chem.* **5**, pp.1151-1154 (1995) « Luminescence and energy transfer of rare-earth-metal ions in  $Mg_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  »

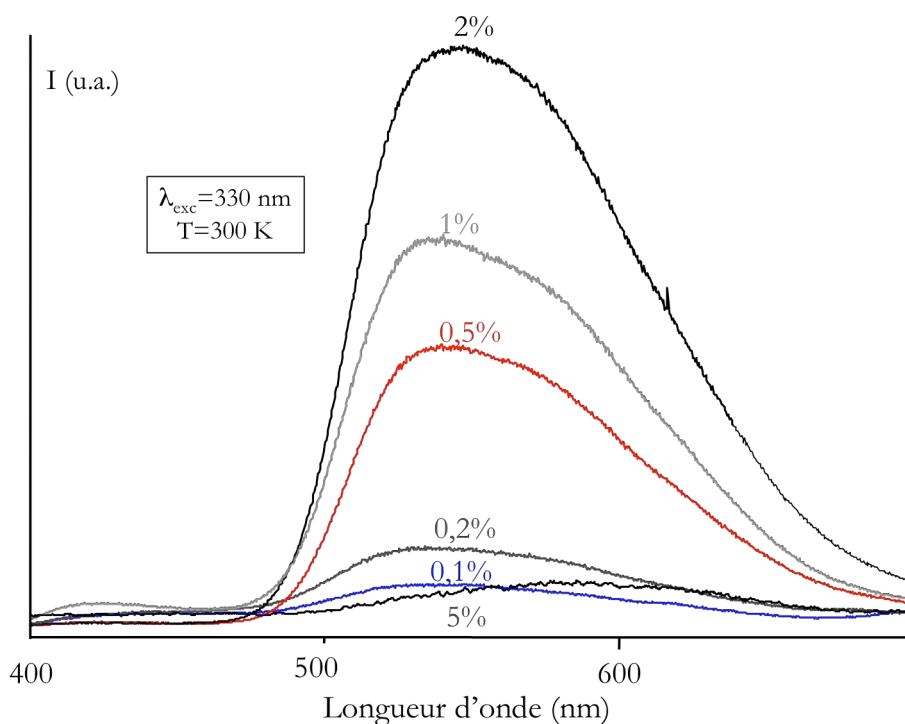
<sup>64</sup> R. Reisfeld & C.K. Jorgensen, *Lasers and Excited States of Rare-Earths*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1977.

termes d'intensité lumineuse (à 545 nm), présente seulement une faible bande d'émission dans ce domaine, centrée alors à 410 nm. Ce comportement a également été observé par Blasse et Bril sur des céramiques élaborées par voie solide<sup>61</sup>.

L'intérêt porté à la matrice YAG :Ce dans le cadre de ce travail de thèse concerne principalement son intense fluorescence jaune correspondant à la bande d'émission qu'elle présente entre 500 et 650 nm car c'est cette fluorescence qui peut être mise à profit dans une nouvelle génération de lampes propres. Par conséquent, bien que la bande autour de 425 nm soit observée sous d'autres longueurs d'ondes d'excitation, elle ne sera généralement pas présentée sur les spectres d'émission qui suivront.

En nous basant sur le spectre d'excitation présenté à la figure 3-46, nous avons également enregistré les spectres d'émission de ces échantillons poudres sous excitation à 330 nm, c'est-à-dire en excitant dans le niveau  $^2D_{5/2}$  (voir figure 3-48), grâce à une lampe au xénon.

Les spectres obtenus présentent la large bande d'émission asymétrique centrée sur 550 nm caractéristique des transitions  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_J$  ( $J=5/2$  ou  $7/2$ ) de l'ion  $Ce^{3+}$  dans le YAG. La bande localisée vers 420 nm observée précédemment sous excitation à 254 nm n'est discernable sous 330 nm que pour les échantillons faiblement dopés. On peut expliquer cette différence par le fait qu'en excitant à 254 nm, on excite à plus haute énergie, bien au-dessus du niveau  $^2D_{5/2}$  et la probabilité de créer des transitions radiatives depuis ce niveau est sans doute plus importante qu'en l'excitant directement.



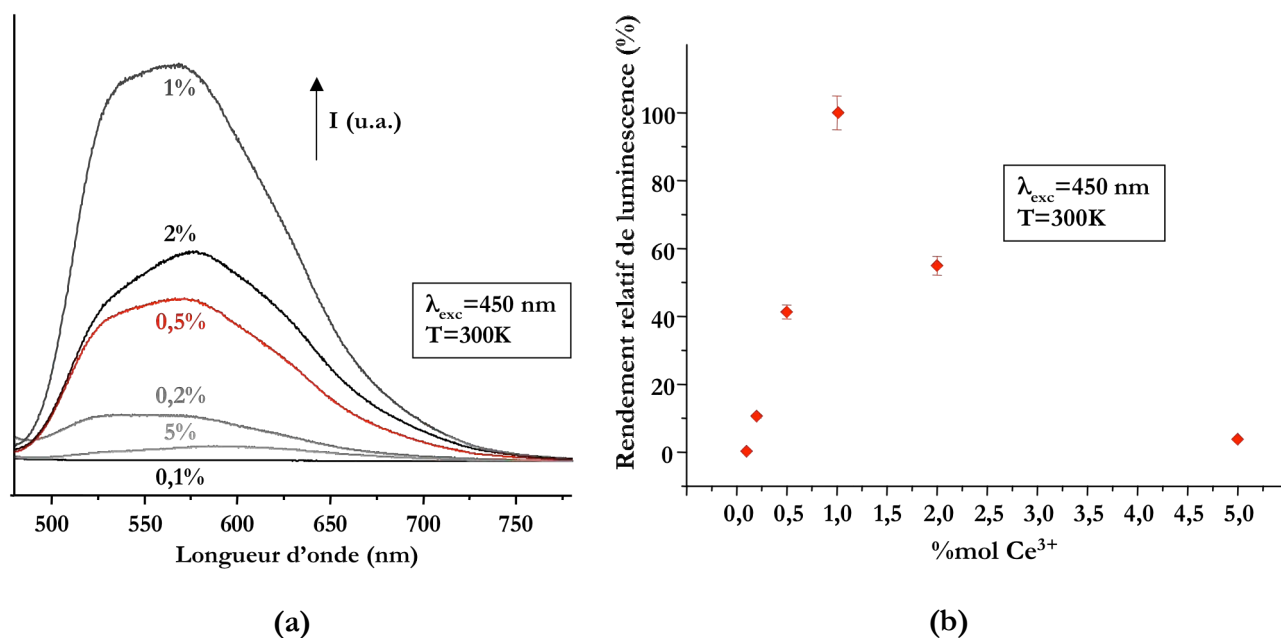
**Figure 3-48 :** Spectres d'émission enregistrés sous excitation UV (330 nm) à 300K pour les poudres YAG :Ce(x%) calcinées à 1100°C

Ces études sous excitation UV montrent que le rendement relatif de luminescence de nos composés sous excitation UV correspond à une concentration molaire en ions  $\text{Ce}^{3+}$  de 2%. Au-delà de ce taux, une diminution de la luminescence est observée, en raison du phénomène d'auto-extinction par concentration. On peut noter que l'extinction de la luminescence est beaucoup plus marquée sous excitation à 330 nm que sous excitation à 254 nm : l'échantillon dopé à 5% en ions  $\text{Ce}^{3+}$  est en effet beaucoup moins performant sous une excitation à 330 nm.

➤ Etude sous excitation bleue

Afin de connaître le taux optimal en ions  $\text{Ce}^{3+}$  à utiliser pour travailler sous excitation bleue, et notamment en combinaison avec une DEL bleue, nous avons enregistré les spectres d'émission à 300K pour les échantillons précédemment étudiés. Les résultats obtenus, ainsi que l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction du taux d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  incorporés dans la matrice sont présentés à la figure 3-49.

L'interprétation des spectres d'émission obtenus (figure 3-49(a)) est la même que celle exposée précédemment. Notons que l'excitation se faisant à 450 nm, il ne nous est pas possible d'observer la bande d'émission associée aux transitions  $^2\text{D}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_J$  ( $J=5/2$  ou  $7/2$ ) : même si ces transitions ont lieu (dans le cas peu probable où le niveau  $^2\text{D}_{5/2}$  serait peuplé depuis le niveau inférieur  $^2\text{D}_{3/2}$ ), elles sont masquées par le signal de la lampe.



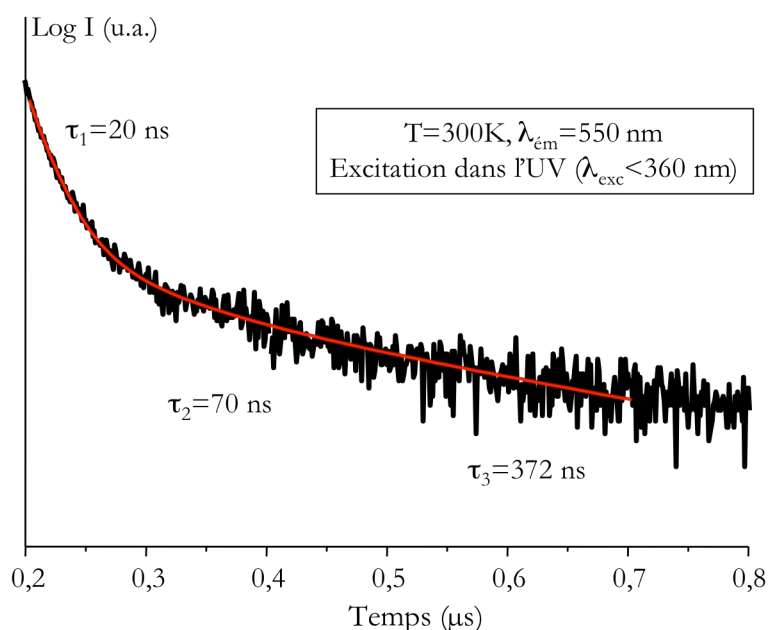
**Figure 3-49 :** (a) Spectres d'émission de la fluorescence du  $\text{Ce}^{3+}$  enregistrés sous excitation bleue à 300K pour les poudres  $\text{YAG}:\text{Ce}(x\%)$  calcinées à 1100°C et (b) évolution du rendement relatif de luminescence de ces poudres en fonction du taux d'ions  $\text{Ce}^{3+}$

D'autre part, le rendement relatif de luminescence (figure 3-49(b)) a été déterminé en calculant l'aire de la bande d'émission large centrée à 550 nm, en normalisant les résultats obtenus par rapport au matériau le plus performant. L'échantillon conduisant aux meilleures performances en termes de rendement lumineux est celui contenant 1% d'ions  $\text{Ce}^{3+}$ . On remarque que cette concentration optimale est différente de celle déterminée sous excitation UV ; c'est généralement le cas dans beaucoup d'autres systèmes<sup>21</sup> notamment scintillateurs et cela s'explique par une différence dans les mécanismes de recombinaison radiative. Au-delà de cette concentration, le phénomène d'auto-extinction a lieu et l'on assiste à une diminution de la luminescence produite par les échantillons.

### B.1.1.c) Déclins de la fluorescence

Les déclins des poudres YAG :Ce(x%) calcinées à 1100°C pendant 4h ont été enregistrés à l'aide d'une lampe flash au deutérium permettant la mesure de durées de vie très courtes.

Le profil enregistré à 300K pour la poudre dopée à 1% en ions  $\text{Ce}^{3+}$  en monitorant la large bande correspondant aux transitions  $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^2\text{F}_j$  ( $J=5/2$  ou  $7/2$ ) est représenté à la figure 3-50. Il est clairement multiexponentiel puisque trois contributions sont observées : une à temps très court ( $\tau_1=20$  ns), une à temps court ( $\tau_2=70$  ns) et une troisième à temps « long » ( $\tau_3=372$  ns). Tous les déclins enregistrés peuvent être décrits comme la somme de ces trois contributions de décroissance exponentielle : les durées de vie déterminées pour les poudres YAG :Ce(x%) sont rassemblées dans le tableau 3-5 où le paramètre  $R^2$  représente la qualité de l'ajustement réalisé (il doit être proche de 1).



**Figure 3-50 :** Déclin de la fluorescence des transitions  $5d \rightarrow ^2\text{F}_j$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans une poudre YAG :Ce(1%) sous excitation UV à 300 K



Echantillon	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)	R <sup>2</sup>
YAG :Ce(0,1%)	20	72	197	0,99479
YAG :Ce(0,2%)	20	69	285	0,99356
YAG :Ce(0,5%)	19	71	643	0,98862
YAG :Ce(1%)	20	70	372	0,99413
YAG :Ce(2%)	21	74	515	0,9912
YAG :Ce(5%)	20	74	431	0,99378

**Tableau 3-5 :** Durées de vie de la fluorescence issue des niveaux 5d du Ce<sup>3+</sup> au sein de poudres YAG :Ce(X%) calcinées à 1100°C déterminées par un ajustement multi-exponentiel

Des profils de déclin ajustables par une somme de trois décroissances exponentielles ont également été enregistrés par Zych et ses collaborateurs<sup>59</sup> pour des céramiques YAG :Ce<sup>3+</sup> sous excitation  $\gamma$ . La composante très rapide  $\tau_1$  (~20 ns) a été associée à la présence de défauts, en l'occurrence les joints de grain, au sein de la matrice. Cette composante est d'ailleurs absente des déclins enregistrés par Zych sur des monocristaux de même formulation. Zych et ses collaborateurs indiquent que cette durée de vie très rapide (~20 ns) est liée à un processus d'extinction par auto-ionisation ou effet tunnel des électrons à partir des états excités vers des états « intermédiaires » situés dans la bande interdite à une énergie inférieure ou égale à celle du niveau  $^2D_{3/2}$ .

Ces états intermédiaires peuvent être perçus comme le prolongement des niveaux à l'intérieur de la bande de conduction, déplacés à plus basse énergie du fait de la discontinuité du réseau à l'interface entre deux grains que constitue le joint de grain (voir figure 3-51). Le processus d'extinction mis en jeu aurait donc pour origine les joints de grain assimilés à des défauts. Il a d'ailleurs été mis en évidence que cette contribution à temps très court diminue sensiblement lorsque la taille des cristallites augmente, ce qui équivaut à une diminution du nombre de joints de grain.

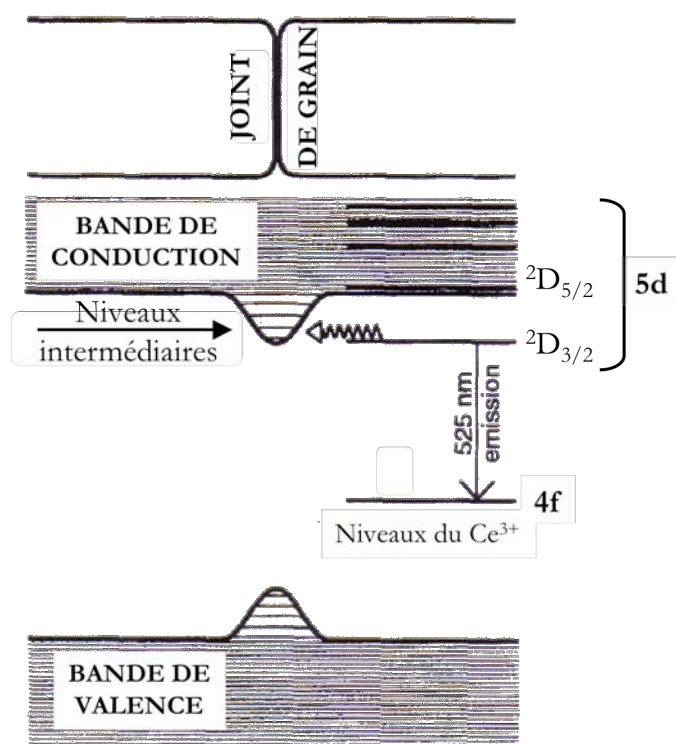
La durée de vie  $\tau_2$  (~70 ns) est en adéquation avec celle généralement mesurée pour la désexcitation directe des ions Ce<sup>3+</sup> au sein de la matrice YAG sous excitation UV<sup>59</sup>.

La présence d'une durée de vie à temps long ( $\tau_3 > 300$  ns) peut être associée avec un phénomène de piégeage des électrons au sein de la matrice, suite à l'excitation de la bande de conduction<sup>32</sup>. Ce piégeage entraîne une recombinaison tardive d'un certain nombre de paires électrons-trous, d'où l'apparition d'une constante de temps plus longue<sup>65</sup>. C'est un comportement rencontré dans de nombreux cristaux dopés au cérium excités par des sources énergétiques comme les rayons  $\gamma$ <sup>66</sup> et il a déjà été observé dans des cristaux et des céramiques YAG :Ce sous rayonnement VUV<sup>56,59,65</sup>. Le fait que cette constante  $\tau_3$

<sup>65</sup> E. Mihokova, M. Nikl, J.A. Mares, A. Beitlerova, A. Vedda & coll., *J. Lumin*, sous presse (2007) « Luminescence and scintillation properties of YAG:Ce single crystal and optical ceramics »

<sup>66</sup> A.J. Wojtowicz, J. Glodo, A. Lempicki and C. Brecher, *J. Phys.: Condens. Mater.* **10**, pp.8401-8415 (1998) « Recombination and scintillation processes in YAlO<sub>3</sub>:Ce »

soit beaucoup plus faible dans le cas des poudres très peu dopées (0,1 et 0,2% en ions  $\text{Ce}^{3+}$ ) est lié au nombre plus restreint de centres émetteurs.



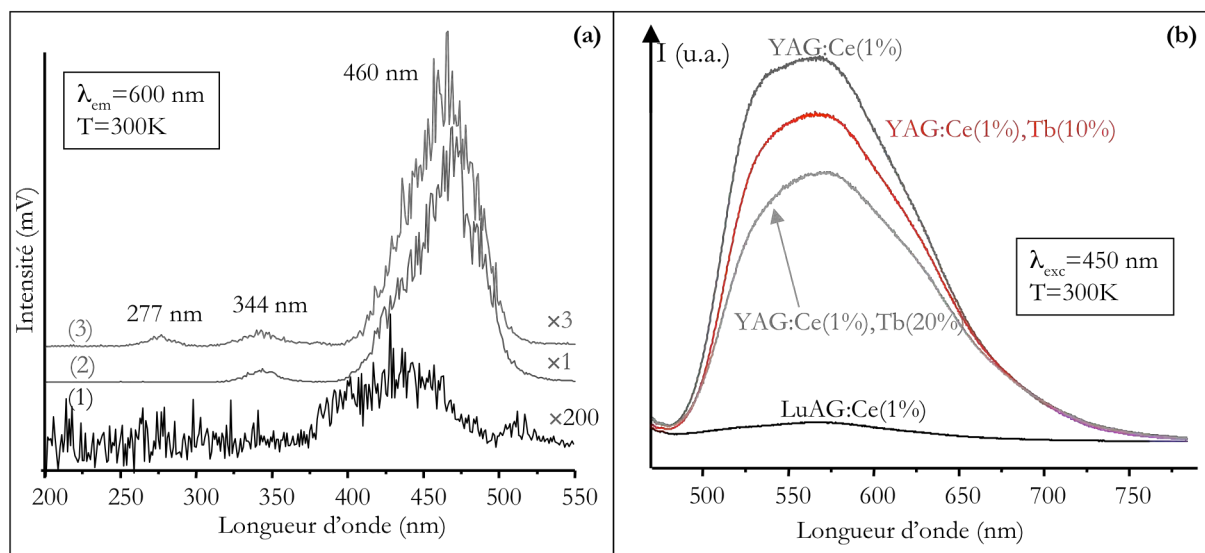
**Figure 3-51** : Diagramme schématisé de l'effet des joints de grain sur la structure de bandes de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans la matrice YAG sous forme de céramique

Le caractère mono-exponentiel des déclinés observés sous excitation bleue<sup>32,59</sup> confirme cette explication de recombinaison tardive : dans ce cas, on excite dans le niveau  $^2\text{D}_{3/2}$  ( $\lambda_{\text{exc}}=460 \text{ nm}$ ) et non dans la bande de conduction ce qui évite le phénomène de piégeage des électrons par l'intermédiaire de cette dernière.

#### B.1.1.d) Influence de la formulation de la matrice

Lors de ces travaux de recherche, nous avons voulu élaborer la matrice la plus performante possible pour les applications visées. D'autres formulations dérivées du YAG ont donc été synthétisées et leurs propriétés optiques, en particulier leurs intensités lumineuses, ont été étudiées et comparées. Ainsi, les spectres d'excitation et d'émission de la matrice  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (LuAG :Ce), connue pour

ses bonnes propriétés de scintillation<sup>67</sup>, et la matrice YAG :Ce,Tb ont été enregistrés et comparés à celui de la matrice YAG :Ce, ces échantillons contenant tous une concentration molaire de 1% en ions  $\text{Ce}^{3+}$ , cette dernière correspondant à des performances optimales sous excitation bleue (voir figure 3-49). Les résultats sont comparés ci-après à la figure 3-52.



**Figure 3-52 :** (a) Spectres d'excitation enregistrés à 300K pour les poudres (1) LuAG :Ce(1%), (2) YAG :Ce(1%) et (3) YAG :Ce(1%),Tb(20%) et (b) spectres d'émission correspondants sous excitation bleue

Si l'on compare les spectres d'excitation obtenus pour les poudres YAG :Ce(1%) et YAG :Ce(1%),Tb(20%) (figure 3-52(a)(2) et figure 3-52(a)(3)), on note l'apparition d'une bande à 277 nm sur le spectre associé à l'échantillon codopé Ce/Tb. Comme nous l'avons vu au cours des paragraphes consacrés aux matériaux dopés par l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ , cette bande peut être attribuée à la transition permise de spin  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{D}_5$ . Les autres transitions relatives à la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  ne sont pas observées, les signaux situés à 344 nm et 460 nm correspondant à celle de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Notons que l'introduction du codopant entraîne une diminution de l'intensité de ces bandes.

Quand les ions  $\text{Lu}^{3+}$  se substituent complètement aux ions  $\text{Y}^{3+}$  (figure 3-52(a)(1)), le spectre d'excitation est fortement perturbé et se caractérise par une intensité beaucoup plus faible. Par conséquent, seule la bande la plus intense correspondant à la transition  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{D}_{3/2}$  est clairement observable autour de 430 nm. Le décalage de ce signal vers les grandes énergies est dû à l'augmentation de la force du champ cristallin quand on passe de la phase YAG à la phase LuAG : en effet, le rayon

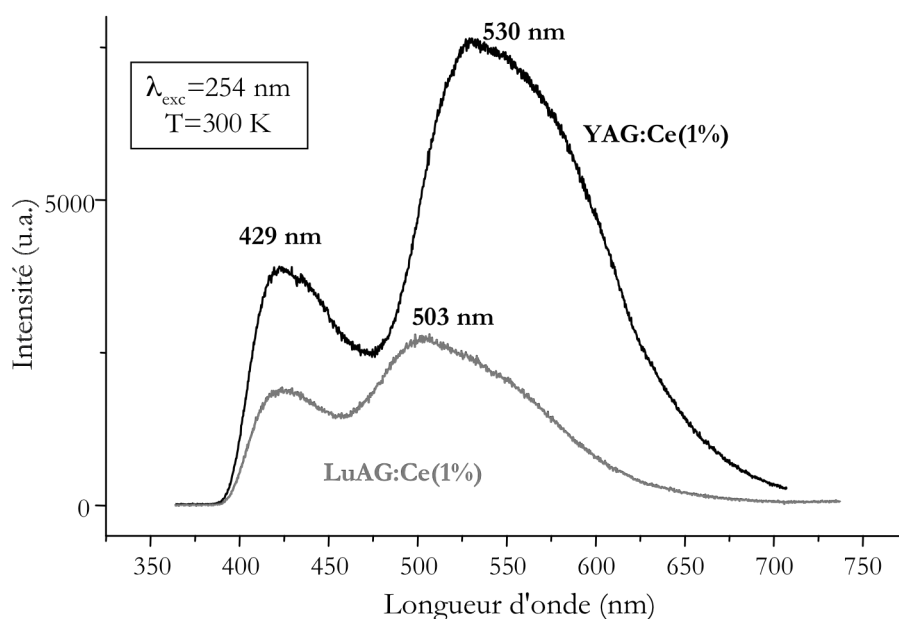
<sup>67</sup> S.A. Cicillini, A.M. Pires & O.A. Serra, *J. Alloys Compd.* **374**, pp.169-172 (2004) « Luminescent and morphological studies of Tm-doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  fine powders for scintillator detector application »

ionique des ions  $\text{Lu}^{3+}$  est plus faible que celui des ions  $\text{Y}^{3+}$  ( $r_{\text{Y}^{3+}}=1,02 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Lu}^{3+}}=0,977 \text{ \AA}$  en coordination +VIII)<sup>17</sup>, ce qui entraîne un raccourcissement des liaisons ligand-ligand et donc un champ cristallin plus fort<sup>68</sup>.

L'analyse des spectres d'émission enregistrés sur ces échantillons (figure 3-52(b)) montre que l'introduction d'ions  $\text{Tb}^{3+}$  dans la matrice est préjudiciable puisque l'intensité lumineuse de la bande d'émission décroît quand le taux de terbium présent dans la matrice augmente. De plus, on observe uniquement les bandes d'émission liées au cérium : il n'y a pas de transfert d'énergie efficace entre les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  sous cette excitation. Les performances optiques du LuAG :Ce en termes d'efficacité lumineuse sont très faibles sous cette excitation.

D'autre part, les mêmes échantillons ont été analysés sous excitation à plus hautes énergies dans le domaine de l'UV. Le cas des matrices codopées Tb/Ce sera développé dans le paragraphe C de ce chapitre (page 282).

A titre d'exemple, la figure 3-53 présente les spectres d'émission obtenus sous excitation à 254 nm pour les matrices YAG et LuAG dopées à 1% en ions  $\text{Ce}^{3+}$ .



**Figure 3-53 :** Spectres d'émission enregistrés à 300 K sous excitation UV pour les poudres YAG :Ce(1%) et LuAG :Ce(1%) calcinées 4h à 1100°C

Pour les deux matrices, on observe les deux bandes d'émission caractéristiques de l'émission du  $\text{Ce}^{3+}$  au sein du YAG et pour lesquelles l'interprétation est la même que celle exposée page 268. On

<sup>68</sup> E. Cañibano Crespo, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard, Lyon I, soutenue publiquement le 2 juillet 2004.

note une nette diminution de l'intensité des deux signaux lorsque l'on passe de la matrice YAG à la matrice LuAG. Cette baisse s'accompagne d'un décalage des bandes vers les hautes énergies, conséquence de l'évolution du champ cristallin.

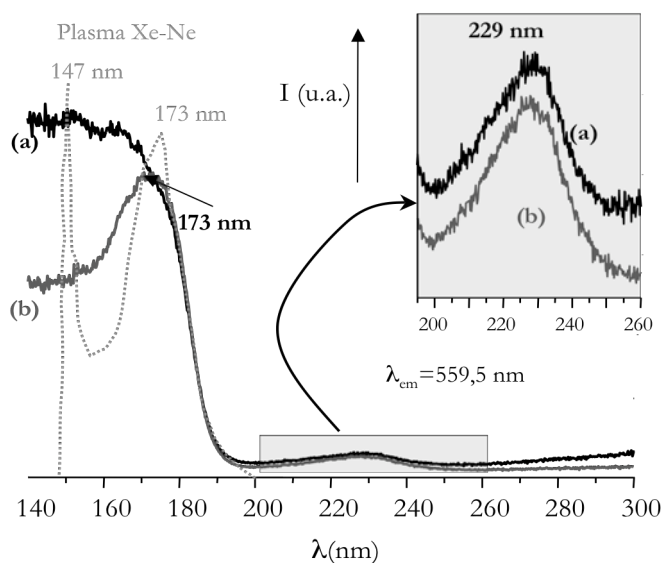
### B.1.2 Etude dans l'ultraviolet du vide (VUV)

Les spectres d'excitation et d'émission ainsi que les déclins de fluorescence de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  au sein de nos composés ont été réalisés sur la ligne Superlumi du synchrotron allemand Hasylab.

#### B.1.2.a) Excitation et émission de la fluorescence

Les spectres d'excitation des poudres YAG:Ce(0,5%) et YAG:Ce(2%) enregistrés à 300 K en monitorant les transitions  $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^2\text{F}_j$  sont présentés à la figure 3-54.

Comme dans le cas des composés dopés par l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  (voir figure 3-22 page 238), on observe une large bande d'absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 190 nm. Cette bande correspond principalement à l'excitation de la matrice et coïncide parfaitement avec le signal d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe.



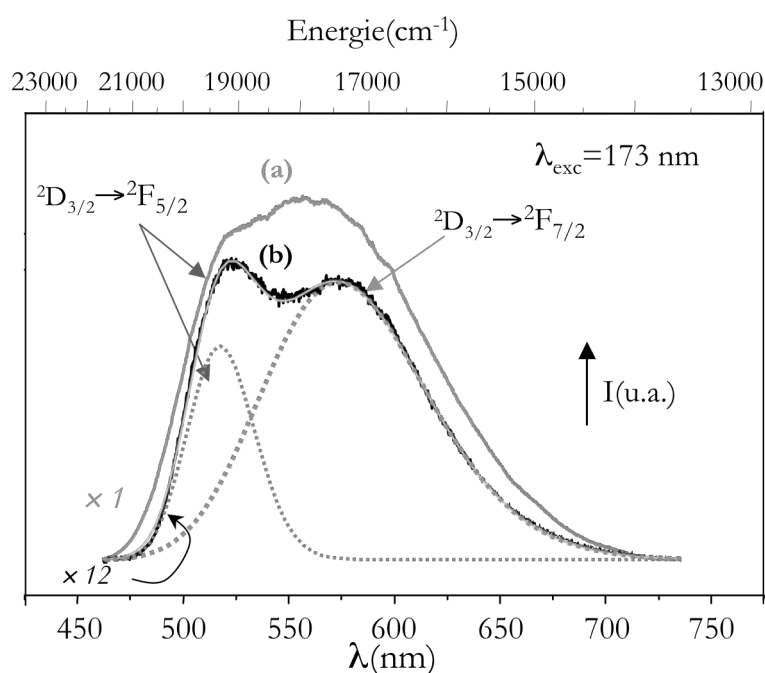
**Figure 3-54 :** Spectres d'excitation des poudres (a) YAG:Ce(0,5%) et (b) YAG:Ce(2%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures

On note également la présence d'une large bande d'émission centrée sur 229 nm que l'on peut attribuer aux transitions issues du niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  vers les deux ou trois niveaux 5d les plus hauts en

énergie<sup>59,69,70</sup>. Précisons que les positions des trois niveaux supérieurs de la configuration 5d ne sont pas clairement définies dans la littérature. En particulier, le troisième niveau est quelques fois situé vers  $37000\text{ cm}^{-1}$  (270 nm)<sup>57,61,64</sup>; dans ce cas, il n'est pas observé à la figure 3-54 et le signal situé à 229 nm correspond uniquement aux deux niveaux 5d les plus hauts en énergie.

Les spectres d'émission enregistrés à 300K ( $\lambda_{\text{exc}}=173\text{ nm}$ ) sur les poudres YAG :Ce(x%) se caractérisent par la large bande d'émission déjà observée précédemment, attribuée aux transitions  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_J$  (voir figure 3-55(a)). Le spectre enregistré à 8 K (figure 3-55(b)) montre les deux bandes d'émission traduisant l'éclatement du niveau fondamental en deux sous-niveaux  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$  sous l'effet du couplage spin-orbite<sup>1</sup>. Les résultats de la déconvolution de ce signal en deux fonctions gaussiennes (cf. figure 3-55 et tableau 3-6) sont en accord avec la littérature<sup>1,22,61</sup> puisque l'écart d'énergie entre les deux niveaux  $^2F_J$  est évalué à  $1897\text{ cm}^{-1}$  (écart généralement situé autour de  $2000\text{ cm}^{-1}$ ).

On peut remarquer que l'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  enregistrée à basse température est caractérisée par une intensité beaucoup plus faible que celle observée à température ambiante.



**Figure 3-55 :** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans la poudre YAG :Ce(0,5%) enregistrés sous une excitation de 173 nm à (a)300K et (b)8K ; déconvolution du signal obtenu à 8K

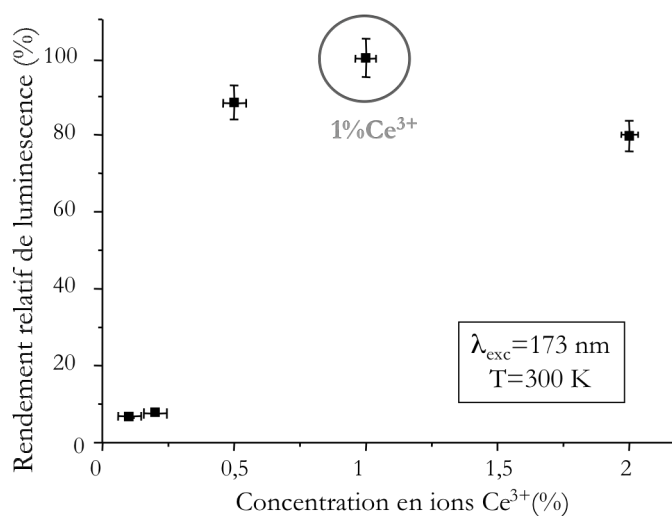
<sup>69</sup> Y. Pan, M. Wu & Q. Su, *Mat. Sci. Eng. B* **106**, pp.151-156 (2004) « Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor »

<sup>70</sup> T. Tomiki, H. Akamine, M. Gushiken, Y. Kinjoh, M. Miyazato & coll., *J. Phys. Soc. Japan* **60**, pp.2437-2445 (1991) «  $\text{Ce}^{3+}$  Centres in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) Single Crystals »

Transition	$^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	$^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$
Energie (cm <sup>-1</sup> )	19327	17430
Longueur d'onde (nm)	517,4	573,7
largeur à mi-hauteur (cm <sup>-1</sup> )	2355	1187
$\Delta E = 1897 \text{ cm}^{-1}$		
$R^2 = 0,99912$		

**Tableau 3-6 :** Paramètres de la déconvolution en deux fonctions gaussiennes réalisée sur le signal enregistré à 8K présenté à la figure 3-55.

D'autre part, le taux optimal d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  sous excitation à 173 nm a été déterminé en calculant l'aire sous la bande d'émission enregistrée à 300 K (voir figure 3-55(a)). Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3-56 : le matériau présentant le rendement lumineux le plus efficace correspond à un taux de dopage de 1% en ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Cette valeur est similaire à celle observée sous excitation bleue (voir figure 3-49(b)).

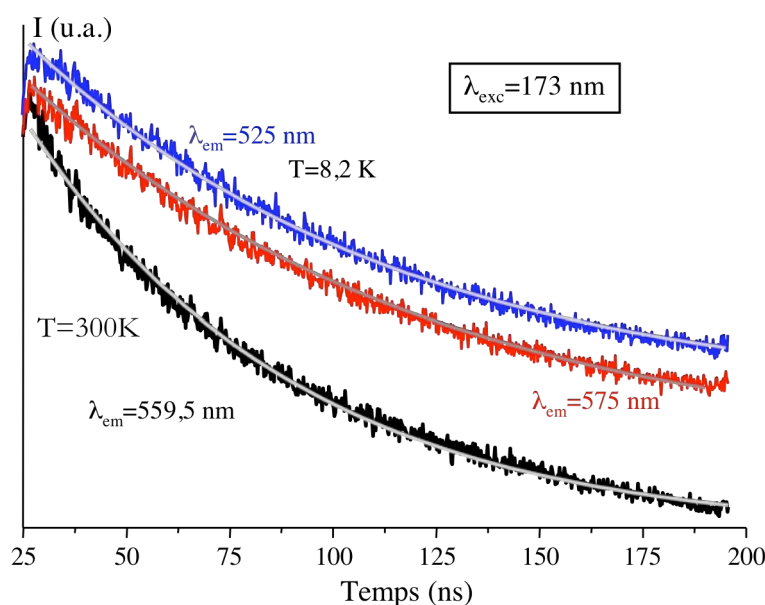


**Figure 3-56 :** Evolution du rendement relatif de luminescence des poudres YAG :Ce(x%) calcinées à 1100°C pendant 4h sous excitation à 173 nm

#### B.1.2.b) Déclins de la fluorescence

Le déclin de la fluorescence de l'échantillon dopé à 0,5% en ions  $\text{Ce}^{3+}$  a été enregistré à 300 K en monitorant les transitions  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_J$  ( $\lambda_{\text{ém}} = 560 \text{ nm}$ ) ainsi qu'à 8 K en monitorant chacune des transitions  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_J$  ( $\lambda_{\text{ém}} = 525 \text{ nm}$  pour la transition  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  et  $\lambda_{\text{ém}} = 575 \text{ nm}$  pour la transition  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ). Les profils enregistrés sont présentés à la figure 3-57 ; les origines des déclins ont été décalées verticalement afin de faciliter l'observation des trois signaux.

Les trois signaux peuvent être décrits par une décroissance exponentielle double dont les paramètres d'ajustement sont rassemblés dans le tableau 3-7. La durée de vie à temps très court ( $\sim 20$  ns) observée sous excitation UV (voir figure 3-50 page 271) n'a pas été détectée ici. La durée de vie déterminée à temps court correspond à la relaxation des ions  $\text{Ce}^{3+}$  directement excités. Sa valeur à 300K ( $\tau \sim 68$  ns) est en bon accord avec les valeurs déterminées pour des céramiques sous excitation à 178 nm ( $\tau$  compris entre 63 et 76 ns)<sup>59</sup>. La présence d'une durée de vie à temps long ( $\tau \sim 354$  ns) peut être expliquée de la même manière que précédemment : elle est associée à une recombinaison tardive des paires électrons-trous au sein de la bande de conduction (voir paragraphe B.1.1.c).



**Figure 3-57** : Déclins de luminescence de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans la poudre YAG :Ce(0,5%) calcinée à 1100°C enregistrés sous excitation à 173 nm en monitorant les transitions  $5d \rightarrow 4f$

	T=300K	T=8,2K	
	$\lambda_{\text{exc}}=173$ nm		
	$\lambda_{\text{em}}=559,5$ nm	$\lambda_{\text{em}}=525$ nm	$\lambda_{\text{em}}=575$ nm
$\tau_1(\text{ns})$	68	103	94
$\tau_2(\text{ns})$	354	909	847

**Tableau 3-7** : Durées de vie de la luminescence des transitions  $5d \rightarrow 4f$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  sous excitation à 173 nm au sein de la poudre YAG :Tb(0,5%) calcinée à 1100°C.

On constate que les constantes de temps déterminées à basse température pour les deux transitions  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  et  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  sont équivalentes et supérieures à celles observées à 300K, en particulier la



durée de vie à temps longs. Ce comportement est lié aux cinétiques des processus de désexcitation et de migration des paires électrons-trous, fortement dépendantes de la température<sup>56</sup>.

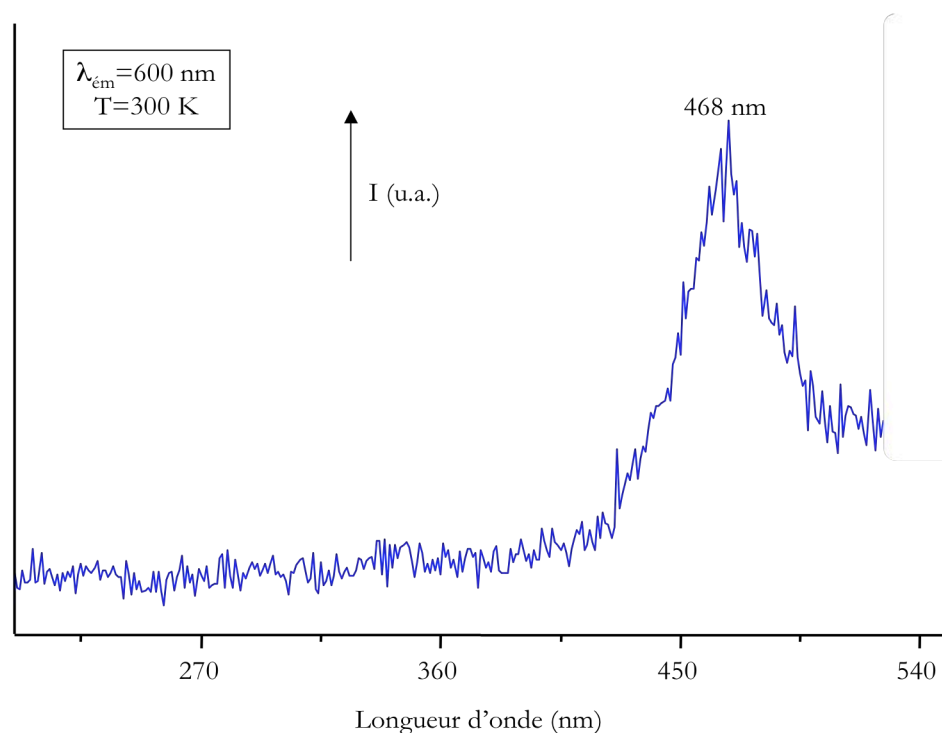
### **En résumé :**

- L'étude des spectres d'excitation dans le domaine 140-500 nm a mis en évidence la présence de bandes d'absorption compatibles avec les sources d'excitation envisagées pour remplacer le mercure dans les lampes : les DEL bleues ou UV ainsi que le plasma Ne-Xe.
  - L'étude des spectres d'émission enregistrés pour les poudres YAG :Ce(x%) sous différentes longueurs d'onde a permis :
    - d'observer les transitions issues des deux niveaux inférieurs de la configuration 5d ( $^2D_{3/2}$  et  $^2D_{5/2}$ ) vers le niveau fondamental 4f éclaté en  $^2F_{5/2}$  et  $^2F_{7/2}$  sous l'effet du couplage spin-orbite.
    - de déterminer des taux d'ions  $Ce^{3+}$  optimaux conduisant aux meilleures performances optiques en termes de rendement lumineux. Ces taux sont rappelés dans le tableau suivant :
- | Type d'excitation | Taux optimal en ions $Ce^{3+}$ |
|-------------------|--------------------------------|
| VUV : 173 nm      | 1% molaire                     |
| UV : 254 nm       | 2% molaire                     |
| UV : 330 nm       | 2% molaire                     |
| Bleue : 450 nm    | 1% molaire                     |
- Ces taux optimaux varient selon la source d'excitation utilisée ce qui témoigne de mécanismes de désexcitation différents. Le taux d'ions dopants à incorporer dans la matrice YAG sera donc à adapter à la source d'excitation utilisée pour l'application visée.
  - L'étude des déclins a démontré l'existence des phénomènes de piégeage des électrons par l'intermédiaire de la bande de conduction et de recombinaison tardive des paires électrons-trous. Une composante à temps très court a été mise en évidence sous excitation UV.
  - L'introduction d'ions  $Tb^{3+}$  en tant que codopant au sein de la matrice YAG s'est révélée préjudiciable à la luminescence de l'ion  $Ce^{3+}$  sous excitation bleue.
  - La matrice YAG s'avère plus efficace que la matrice LuAG sous excitations bleue et UV.

## **B.2 Etude des couches minces**

Le spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion  $Ce^{3+}$  au sein d'un film YAG :Ce(1%) élaboré par spray et calciné à 900°C (échantillon S048-C2A du tableau 2-3) est présenté à la figure 3-58.

On observe une large bande d'absorption située à 468 nm : elle correspond, comme nous l'avons vu précédemment à la transition  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ . Les autres transitions, en particulier la transition  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ , généralement centrée autour de 340 nm, ne sont pas observées en raison d'un rapport signal sur bruit trop faible.

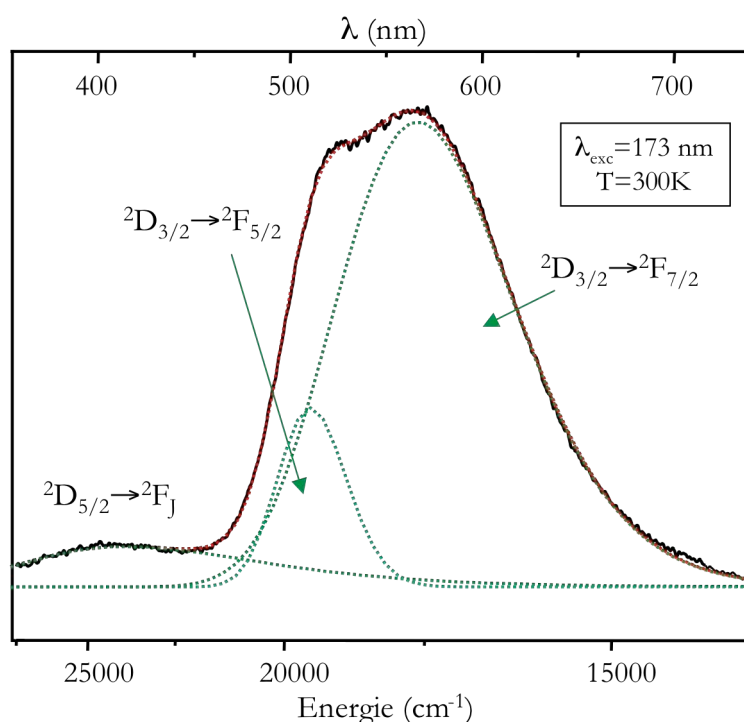


**Figure 3-58** : Spectre d'excitation enregistré à 300 K pour le film YAG :Ce(1%) élaboré par spray et calciné à 1000°C (échantillon S048-C1 du tableau 2-3)

D'autre part, le spectre d'absorption enregistré sur le même échantillon dans le domaine 100-300 nm est similaire à celui enregistré sur la poudre correspondante : on y trouve la bande d'absorption de la matrice avant 190 nm ainsi que la bande large et de faible intensité autour de 230 nm attribuable aux transitions issue du niveau fondamental vers les niveaux 5d les plus énergétiques. Des résultats similaires ont été obtenus pour les films élaborés par dip-coating et cristallisés.

Les films YAG :Ce élaborés par spray et dip-coating sont donc excitables par des DELs bleues ou UV ainsi que par un plasma Ne-Xe. A titre d'exemple, le spectre d'émission enregistré sous excitation VUV pour le film mince YAG :Ce(1%) élaboré par spray est présenté à la figure 3-59.

On observe deux bandes larges et asymétriques centrées autour 420 nm et 550 nm. Une déconvolution en gaussiennes (voir figure 3-59 pointillés et tableau 3-8) permet de mettre en évidence les deux contributions relatives aux transitions  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  et  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  séparées de  $1870 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est proche des  $2000 \text{ cm}^{-1}$  théoriques<sup>1</sup>.



**Figure 3-59** : Spectre d'émission à 300K du film YAG :Ce(1%) élaboré par spray sous  $\lambda_{\text{exc}}=173$  nm et déconvolution en gaussiennes correspondante

Transition	${}^2D_{5/2} \rightarrow {}^2F_J$	${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
Energie (cm <sup>-1</sup> )	23818	19472	17602
Longueur d'onde (nm)	419,9	513,5	568,1
largeur à mi-hauteur (cm <sup>-1</sup> )	6704	1323	2805
		$\Delta E = 1870 \text{ cm}^{-1}$	
R <sup>2</sup> =0,99963			

**Tableau 3-8** : Paramètres de déconvolution du spectre d'émission présenté à la figure 3-59

#### En résumé :

- La matrice YAG :Ce élaborée sous forme de films minces par les techniques de dip-coating et spray présente les mêmes propriétés optiques que les poudres correspondantes. Cette mise en forme est particulièrement intéressante pour les applications visées.

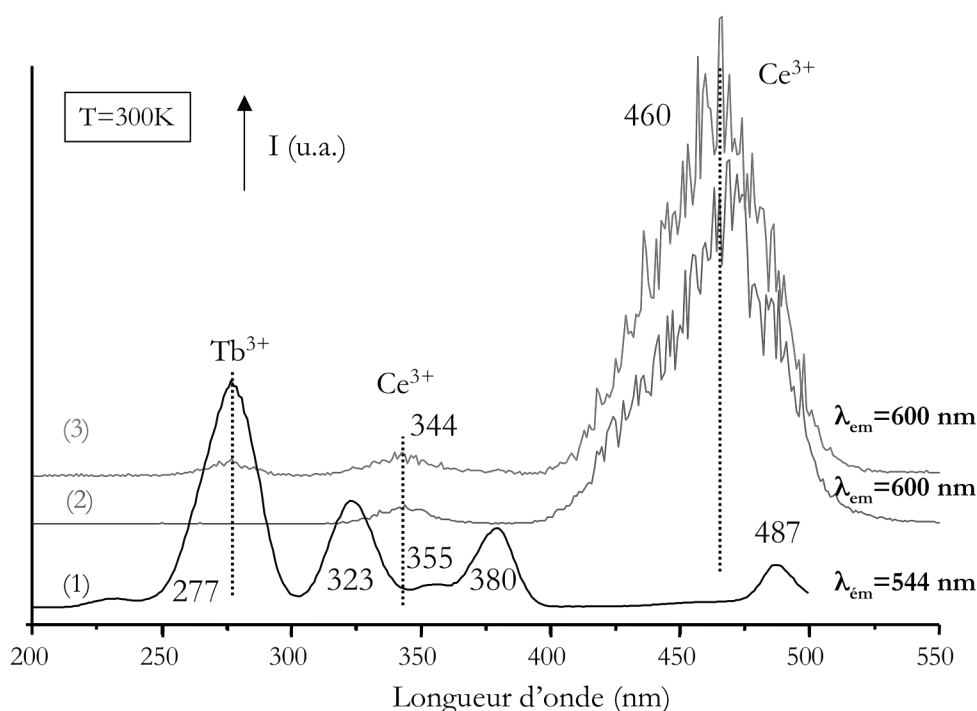
## C Matrice codopée au terbium et au cérium

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 1 (page 62), les ions  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  ont été associés dans de nombreuses matrices afin d'en améliorer le rendement lumineux. C'est également dans ce but

que nous avons étudié les matrices YAG codopées par ces ions. Les échantillons étudiés ont été les poudres YAG :Ce(1%),Tb(20%) et YAG :Ce(1%),Tb(10%), ces taux ayant été choisis après les études faites sur les matériaux YAG :Ce(x%) et YAG :Tb(x%). Certains résultats concernant ces matériaux ont été présentés dans les paragraphes précédents (cf. pages 244 et 273), aussi nous ne reviendrons pas dessus dans ce paragraphe. Les résultats obtenus pour les matrices codopées seront ici comparés à ceux fournis par la matrice YAG :Ce(1%) uniquement.

### C.1 Excitation de la fluorescence

Afin de faciliter l'interprétation des spectres d'émission qui seront présentés par la suite, il est nécessaire de rappeler les profils d'excitation enregistrés sur les poudres YAG :Tb(20%), YAG :Ce(1%) et YAG :Tb(20%),Ce(1%) :



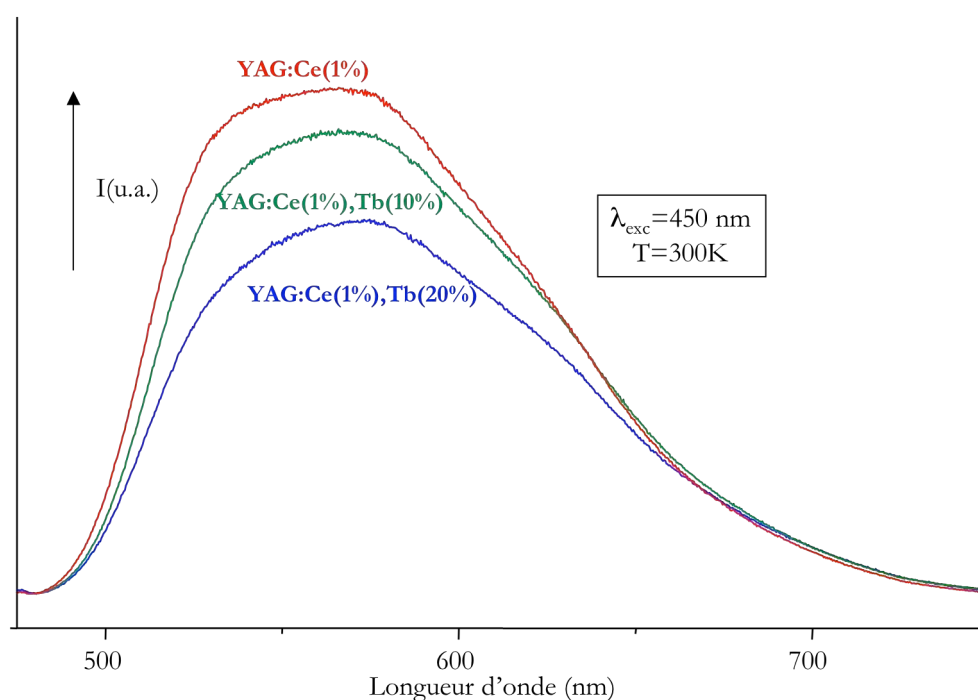
**Figure 3-60** : Spectres d'excitation enregistrés à 300K pour les poudres (1)YAG :Tb(20%), (2)YAG :Ce(1%) et (3)YAG :Tb(20%),Ce(1%) calcinées à 1100°C pendant 4 heures

On constate que le spectre d'excitation des poudres codopées (figure 3-60(3)) est principalement constitué de trois bandes d'absorption situées à 277, 344 et 460 nm attribuables aux transitions  $^7F_6 \rightarrow ^7D_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  et  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{5/2} / ^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$  de l'ion  $Ce^{3+}$  respectivement. Notons tout de même que le signal à 340 nm est relativement large et peut inclure l'une des bandes d'excitation du  $Tb^{3+}$  localisées à 323 et/ou 355 nm.

## C.2 Emission de la fluorescence

Les spectres d'émission des échantillons codopés ont été enregistrés à différentes longueurs d'onde d'excitation afin de mettre en évidence d'éventuels transferts d'énergie entre les deux types d'ions.

En excitant à 450 nm (voir figure 3-61), on se trouve à la fois dans le niveau  $^2D_{3/2}$  du cérium et au-dessus du niveau  $^5D_4$  du terbium ; on peut donc s'attendre à observer les deux types d'émission. À l'image des résultats obtenus par Berkstresser *et al.*<sup>41</sup>, aucune transition relative à la fluorescence de l'ion  $Tb^{3+}$  n'est observée, ce qui signifie que l'on a un transfert d'énergie du niveau  $^5D_4$  ( $Tb^{3+}$ ) vers le niveau  $^2D_{3/2}$  ( $Ce^{3+}$ ). Toutefois, on observe une diminution sensible de l'émission de fluorescence vis-à-vis de l'échantillon non codopé : ce transfert semble donc inefficace.

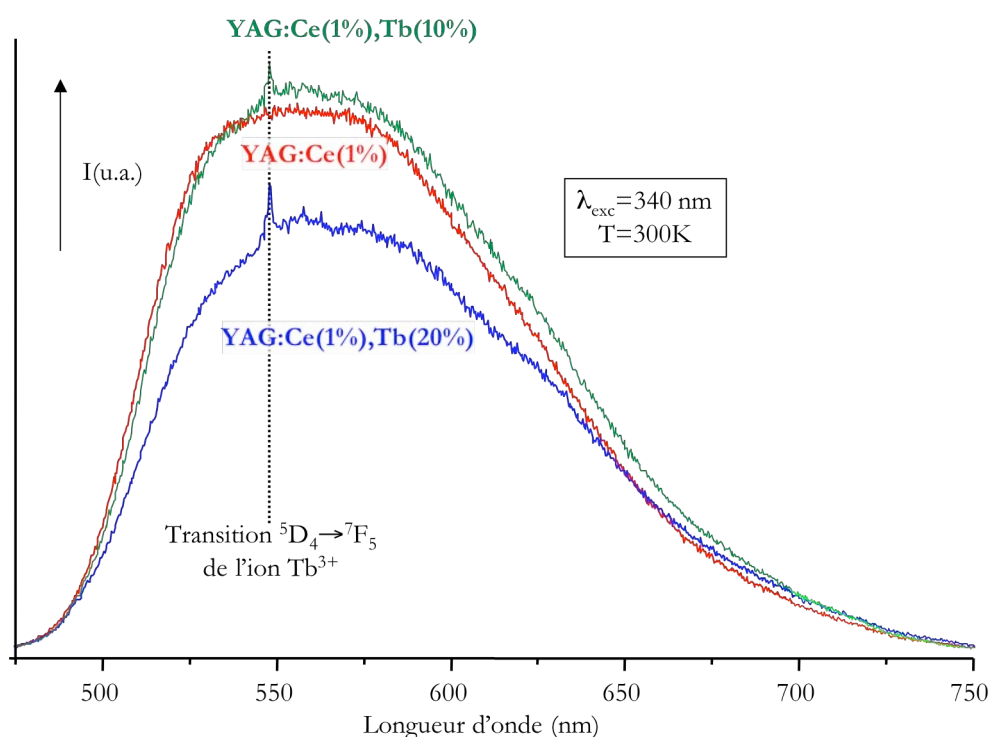


**Figure 3-61** : Spectres d'émission des poudres YAG :Ce(1%), Tb(x%) enregistrés à 300K sous excitation à 450 nm

Notons que la diminution de l'intensité d'émission quand on passe de 10% à 20% d'ions  $Tb^{3+}$  au sein de la matrice peut être attribuée au phénomène d'auto-extinction par concentration subi par les ions  $Tb^{3+}$ .

Une excitation à 340 nm conduit à l'émission d'une intense fluorescence jaune caractéristique du  $Ce^{3+}$  (voir figure 3-62). On peut toutefois noter la présence d'une raie fine autour de 544 nm, absente du spectre d'émission du YAG :Ce : elle correspond à la transition la plus intense du  $Tb^{3+}$  dans la matrice YAG ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ). En excitant les composés codopés à cette longueur d'onde, on peuple les

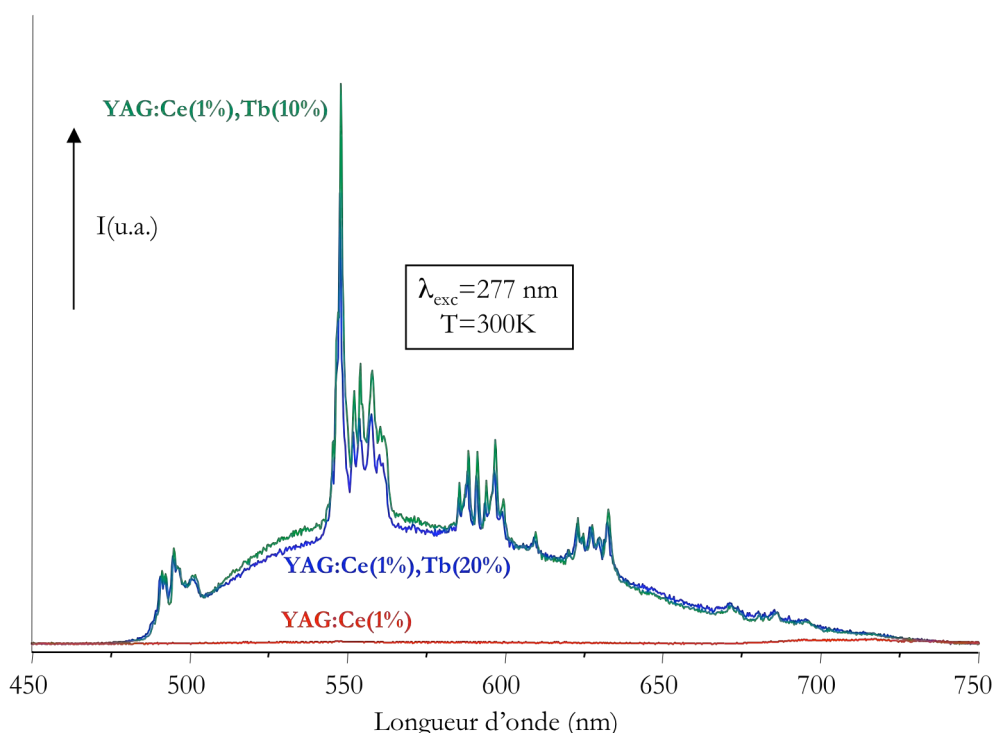
niveaux  $^5D_3$  du  $Tb^{3+}$  et  $^2D_{5/2}$  du  $Ce^{3+}$  ; l'apparition d'une transition liée au terbium ainsi qu'une légère augmentation de l'intensité lumineuse après codopage avec 10% d'ions  $Tb^{3+}$  (vis-à-vis du YAG :Ce(1%)) montrent que les processus de relaxation croisée et de transfert énergétique  $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$  issus du niveau  $^5D_3$  sont en compétition et ont lieu simultanément. Comme précédemment, la diminution sensible de l'émission quand on codope l'échantillon avec 20% d'ions  $Tb^{3+}$  est liée au phénomène d'auto-extinction par concentration.



**Figure 3-62** : Spectres d'émission des poudres YAG :Ce(1%), Tb(x%) enregistrés à 300K sous excitation à 340 nm

Une excitation à 277 nm (figure 3-63) conduit à une distribution spectrale où les transitions liées aux deux types d'ions sont clairement observées. La comparaison des spectres enregistrés pour les échantillons codopés avec celui de l'échantillon YAG :Ce(1%) met en évidence le transfert énergétique  $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ . Malheureusement, les spectres d'émission des échantillons YAG :Tb(20%) n'ont pas été réalisés dans des conditions similaires et nous ne pouvons pas conclure quant à l'efficacité du transfert vis-à-vis d'un tel échantillon. Des tests complémentaires sont nécessaires afin de conclure. Toutefois, on peut s'appuyer sur les résultats obtenus par Jung et Lee<sup>28</sup> sur une matrice YAG :Ce,Tb sous excitation à 270 nm qui sont très encourageants : ils obtiennent une large bande d'émission caractéristique de l'ion  $Ce^{3+}$  et dont l'intensité lumineuse est beaucoup plus importante que celle fournie par l'émission de l'ion  $Tb^{3+}$  dans l'échantillon non codopé correspondant.

Le codopage Tb/Ce au sein de la matrice YAG présente l'intérêt dans ce cas de pouvoir accéder à l'intense fluorescence jaune liée à l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  tout en excitant à 277 nm, cette longueur d'onde ne permettant pas habituellement d'exciter la fluorescence de cet ion.



**Figure 3-63 :** Spectres d'émission des poudres YAG :Ce(1%), Tb(x%) enregistrés à 300K sous excitation à 277 nm

La présence des transitions liées aux deux types d'ions témoigne, comme pour l'excitation à 340 nm, du déroulement simultané des processus de relaxation croisée et transfert énergétique  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ , impliquant tous deux le niveau  $^5\text{D}_3$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ .

Si l'on compare les spectres d'émission obtenus sous excitations à 340 nm (figure 3-62) et 277 nm (figure 3-63), on remarque que le rapport d'intensités entre les bandes d'émission liées à l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  et celle associée à l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  diffère ; en effet, une excitation à 277 nm conduit à une fluorescence liée à l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  plus intense. Ce comportement rejoint les résultats présentés par Turoś-Matysiak et ses collaborateurs<sup>71</sup> : le transfert  $^5\text{D}_3 (\text{Tb}^{3+}) \rightarrow ^2\text{D}_{3/2} (\text{Ce}^{3+})$  a lieu préférentiellement par rapport au transfert  $^5\text{D}_3 (\text{Tb}^{3+}) \rightarrow ^5\text{D}_4 (\text{Tb}^{3+})$ . Par conséquent, quand on excite dans le niveau  $^5\text{D}_3$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ , comme c'est le cas à 340 nm, le transfert  $^5\text{D}_3 (\text{Tb}^{3+}) \rightarrow ^2\text{D}_{3/2} (\text{Ce}^{3+})$  est plus efficace que le mécanisme de relaxation croisée ce qui conduit à une faible émission liée au  $\text{Tb}^{3+}$ . A contrario, une excitation dans les niveaux

<sup>71</sup> R. Turoś-Matysiak, W. Gryk, M. Grinberg, Y.S. Lin and R.S. Liu, *J. Phys. : Condens. Matter* **18**, pp.10531-10543 (2006)  
«  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  energy transfer in  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Gd}_{0.65}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  »

supérieurs en énergie, comme c'est le cas à 277 nm, permet une relaxation non radiative jusqu'au niveau  $^5D_4$  (représentée en pointillés sur la figure 3-64) ce qui entraîne une émission liée aux transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  plus intense.

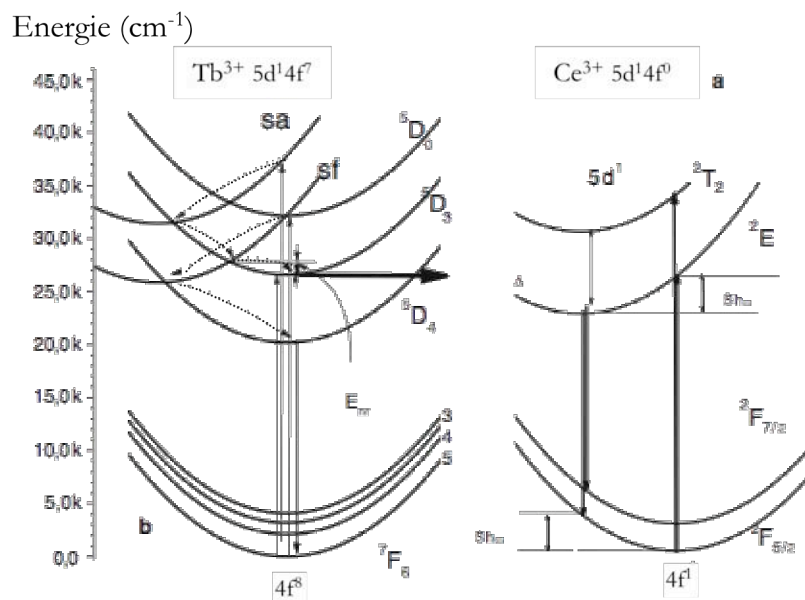
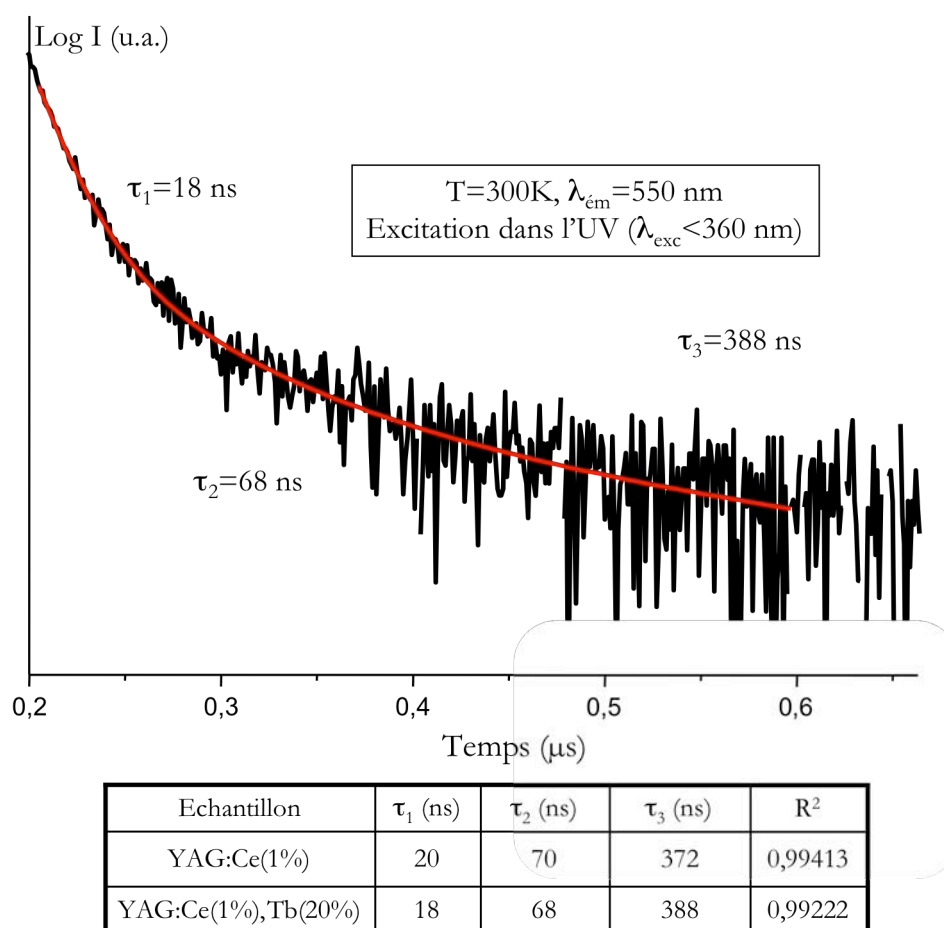


Figure 3-64 : Diagrammes des coordonnées de configuration du  $Ce^{3+}$ (a) et du  $Tb^{3+}$ (b)<sup>71</sup>

### C.3 Déclin de fluorescence

De même que pour les poudres non codopées, le déclin de fluorescence de l'échantillon YAG :Ce(1%),Tb(20%) a été enregistré à l'aide de la lampe flash au deutérium. Le profil obtenu ainsi que son ajustement par la somme de trois contributions exponentielles est représenté à la figure 3-65. On constate que les durées de vie sont similaires à celles enregistrées pour les échantillons non codopés (voir tableau 3-5 page 272) : la fluorescence enregistrée est principalement celle de l'ion  $Ce^{3+}$ .





**Figure 3-65 :** Représentation semi-logarithmique du déclin de la fluorescence à 300K enregistré pour la poudre YAG :Ce(1%),Tb(20%) ; constantes de temps déterminées pour les échantillons YAG :Ce(1%),Tb(20%) et YAG :Ce(1%)

#### En résumé :

- L'incorporation d'ions  $Tb^{3+}$  au sein de la matrice YAG :Ce s'avère intéressante lorsque l'on souhaite exciter le matériau à l'aide d'une source très énergétique.
- L'étude des spectres d'émission sous différentes longueurs d'onde a permis de mettre en évidence un transfert énergétique des niveaux  $^5D_3$  et  $^5D_4$  de l'ion  $Tb^{3+}$  vers le niveau  $^3D_{3/2}$  de l'ion  $Ce^{3+}$ .

## D Conclusion

Les propriétés optiques des matrices YAG :Tb(x%), YAG :Ce(x%) ainsi que celles de matériaux de formulations dérivées ont été étudiées sur différents domaines d'énergie. L'étude des spectres d'excitation enregistrés sur les composés cristallisés (poudres et films élaborés par dip-coating et spray)

a montré la bonne adéquation entre les propriétés optiques de ces matrices et les sources d'excitation envisagées dans une nouvelle génération de lampes propres, à savoir les DELs bleues ou UV et le plasma Ne-Xe.

Sous excitation VUV, UV ou bleue, les échantillons YAG :Tb, poudres et films, conduisent à une intense fluorescence verte liée aux transitions d'émission  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=6 \dots 0$ ) du  $Tb^{3+}$ . La concentration optimale d'ions  $Tb^{3+}$  à incorporer dans la matrice afin d'obtenir le matériau le plus performant en termes de rendement lumineux a été évaluée : elle varie entre 10 et 20% selon la longueur d'onde d'excitation employée. Au-delà de cette concentration, un phénomène d'auto-extinction par concentration a pu être constaté.

L'étude des spectres d'émission d'échantillons YAG :Tb(x%) a également permis de mettre en évidence le phénomène de relaxation croisée, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation utilisée (VUV, UV ou bleue).

D'autre part, l'étude conjointe des matrices YAG :Tb(20%) et YGdAG :Tb(20%) a confirmé le rôle de bon sensibilisateur associé à l'ion  $Gd^{3+}$  : son incorporation au sein de la matrice YAG :Tb conduit à une nette amélioration de l'intensité lumineuse produite par l'ion  $Tb^{3+}$  sous excitation UV ou VUV. La matrice YGG :Tb(20%) s'avère, quant à elle, plus efficace que la matrice YAG :Tb sous excitation à 355 et 376 nm tandis que le comportement inverse est observé sous excitation à 277 nm, ce qui montre une fois de plus, la nécessité de travailler sur le couple matrice d'accueil-longueur d'onde d'excitation afin d'exploiter au mieux les performances générées par nos matériaux.

Il a été également démontré au cours de ce chapitre que le procédé sol-gel pouvait conduire à des matériaux amorphes (sols, xérogels, poudres calcinées et films amorphes élaborés par dip-coating et spray) possédant des propriétés de luminescence intéressantes et semblables en termes de distribution spectrale à celles observées pour les échantillons cristallisés. L'ajout d'acacH lors de la synthèse permet d'améliorer de façon importante l'intensité lumineuse des échantillons calcinés à des températures comprises entre 400 et 900°C, en partie grâce à une élimination plus précoce des résidus organiques, démontrée au cours du chapitre 2.

Les déclin de la fluorescence de la transition  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$  enregistrés sur les matrices dopées terbium présentent un caractère mono-exponentiel pour une concentration de 0,1% ce qui est en bon accord avec les travaux publiés. Le caractère non-exponentiel observé pour les concentrations supérieures peut être associé au phénomène de relaxation croisée. Concernant les durées de vie relatives à la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  sous excitation dans le niveau  $^5D_3$ , on peut s'étonner de l'absence de temps de montée.

Sous excitation VUV, UV ou bleue, les échantillons YAG :Ce fournissent, quant à eux, une intense fluorescence jaune associée aux transitions d'émission  $^2D_{3/2} \rightarrow ^7F_J$  ( $J=5/2$  ou  $7/2$ ) de l'ion  $Ce^{3+}$ . L'étude

menée sous excitation UV à 254 nm a également permis d'observer les transitions d'émission issues du niveau  $^2D_{3/2}$ . Les rendements de fluorescence jaune de l'ion  $Ce^{3+}$  dans les matrices cristallisées ont été déterminés et varient entre 1 et 2% selon la longueur d'onde d'excitation utilisée. Au-delà, une extinction de la luminescence par auto-concentration est observée. Les couches minces YAG:Ce élaborées par dip-coating et spray possèdent des propriétés optiques similaires à celles des matrices synthétisées sous forme de poudres.

L'enregistrement des déclins de la fluorescence de l'ion  $Ce^{3+}$  on permis de mettre en évidence l'existence d'une composante à temps long ( $>300$  ns) qui traduit un phénomène de recombinaison tardive des paires électrons-trous suite à l'excitation de la bande de conduction. Sous excitation UV, une composante à temps très court (environ 20 ns) témoigne de la présence de défauts (joints de grain) au sein de nos composés.

Enfin, l'influence du codopage Tb/Ce au sein de la matrice YAG a été étudiée : un transfert énergétique de l'ion  $Tb^{3+}$  vers l'ion  $Ce^{3+}$  a été mis en évidence, en particulier grâce à l'enregistrement de spectres d'émission sous excitation à 277 nm. Ce transfert entre en compétition avec le phénomène de relaxation croisée et s'avère plus efficace lorsque l'on excite dans le niveau  $^5D_3$  de l'ion  $Tb^{3+}$ . Les déclins de fluorescence enregistrés pour les échantillons codopés sont semblables à ceux mesurés pour les échantillons dopé au cérium.





## Chapitre 4 : Phénomène de vieillissement des échantillons élaborés par voie sol-gel

Ce quatrième et dernier chapitre rassemble quelques résultats concernant le phénomène du vieillissement des échantillons élaborés par le procédé sol-gel. Ce phénomène a été mis en évidence durant les derniers mois de ce travail de thèse, aussi les résultats présentés dans ce chapitre sont-ils préliminaires.

Le vieillissement des échantillons élaborés par la voie sol-gel a été peu étudié<sup>1</sup> jusqu'à présent bien que l'on ait conscience que les matériaux issus de ce type de procédé de synthèse subissent des évolutions liées à la nature même des processus mis en jeu : polymérisation/condensation<sup>2</sup>.

C'est dans le cadre de l'étude par absorption X réalisée sur les sols que nous avons pu mettre en évidence ce phénomène de vieillissement de nos échantillons. En effet, les modules de Transformées de Fourier (TF) enregistrés sur des sols de différents âges stabilisés avec l'acétylacétone (taux de complexation  $R_c = \frac{[Al(OiPr)_3]}{[acacH]} = 1$ ) au seuil  $L_{III}$  du terbium (voir figure 4-1) montrent que l'environnement local autour des atomes de terbium diffère selon l'âge de l'échantillon.

Les échantillons ont été conservés à température ambiante et à l'abri de la lumière dans un placard non hermétique.

Sur le sol âgé de 1 mois, on observe une organisation jusqu'à la troisième sphère de coordination et l'environnement local du terbium correspond à celui du matériau final, comme nous avons pu le voir au chapitre 2 (voir page 184). Après une maturation de 5 mois, la troisième sphère de coordination a disparu et l'on note une évolution de la seconde sphère. Enfin, un sol âgé de 12 mois se caractérise par un environnement local restreint à la première sphère de coordination associée aux liaisons Tb-O. Il semblerait donc qu'il y ait un temps de mûrissement optimal au-delà duquel les sols se désorganisent.

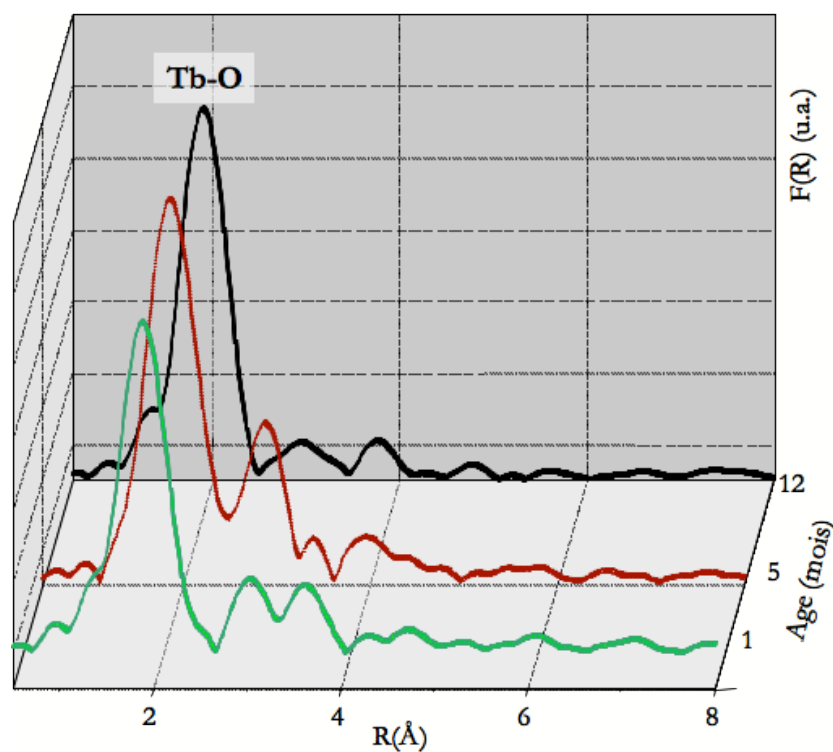
Ces variations d'environnement local autour du terbium au sein des sols sont sans doute régies par les processus de polymérisation/condensation. Les expériences SAXS réalisées sur différents sols ont par ailleurs permis de mettre en évidence une augmentation de la valeur de la dimension fractale (Df)

---

<sup>1</sup> L. Weisenbach & B.J.J. Zelinski, *Proceedings of SPIE* **2288**, pp.630-639 (1994) « The attenuation of sol-gel waveguides measured as a function of wavelength and sample age »

<sup>2</sup> C.J. Brinker & G.W. Scherer, *Sol-gel Science : the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, 1990.

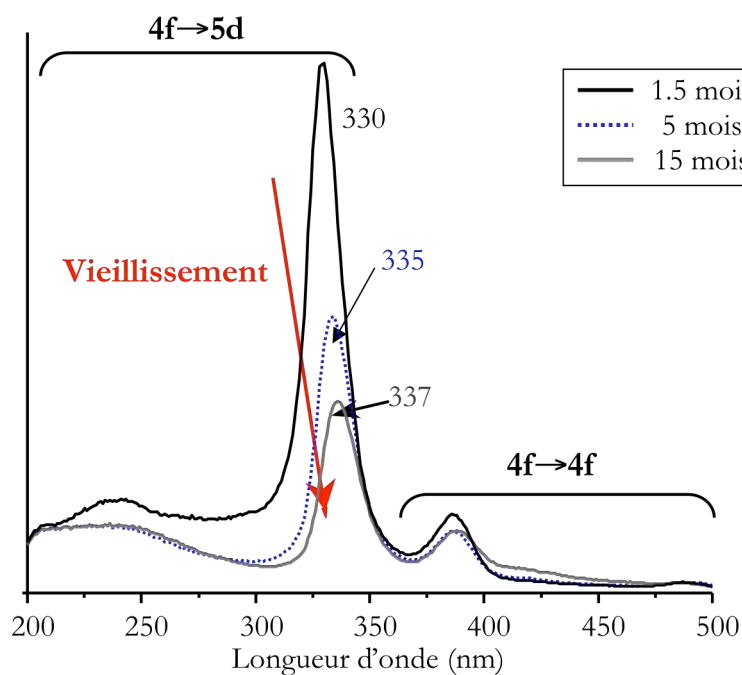
selon l'âge du sol : un sol âgé de 8 mois se caractérise par une valeur  $D_f$  d'environ 1,67 (valeur moyenne entre plusieurs échantillon) alors qu'un sol âgé de 21 mois possède une dimension fractal  $D_f=1,87$ . Cette augmentation traduit un processus de polymérisation plus avancé dans le cas du sol « vieux ».



**Figure 4-1** : Modules de TF de sols YAG :Tb(20%) stabilisés ( $R_c=1$ ) enregistrés au seuil  $L_{III}$  du terbium

Ces évolutions de l'environnement local du terbium en fonction de l'âge de l'échantillon nous ont également poussé à étudier l'influence de ce vieillissement sur les propriétés optiques de nos composés. Par conséquent, nous avons effectué la caractérisation optique des sols présentés ci-dessus mais également des xérogels et poudres calcinée à 1100°C qui en étaient issus. Quelques-uns des résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.

Les spectres d'excitation enregistrés pour des sols YAG :Tb(20%) de différents âges sont présentés à la figure 4-2. On observe une diminution de l'intensité de la principale bande d'absorption enregistrée qui s'accompagne d'un décalage vers les grandes longueurs d'onde quand le sol vieillit. Ce comportement témoigne d'une modification du champ cristallin subi par les ions  $Tb^{3+}$ , c'est-à-dire une modification de leur sphère de coordination, géométrique vraisemblablement. Ces observations sont en bonne adéquation avec les résultats obtenus par l'étude EXAFS présentée précédemment.

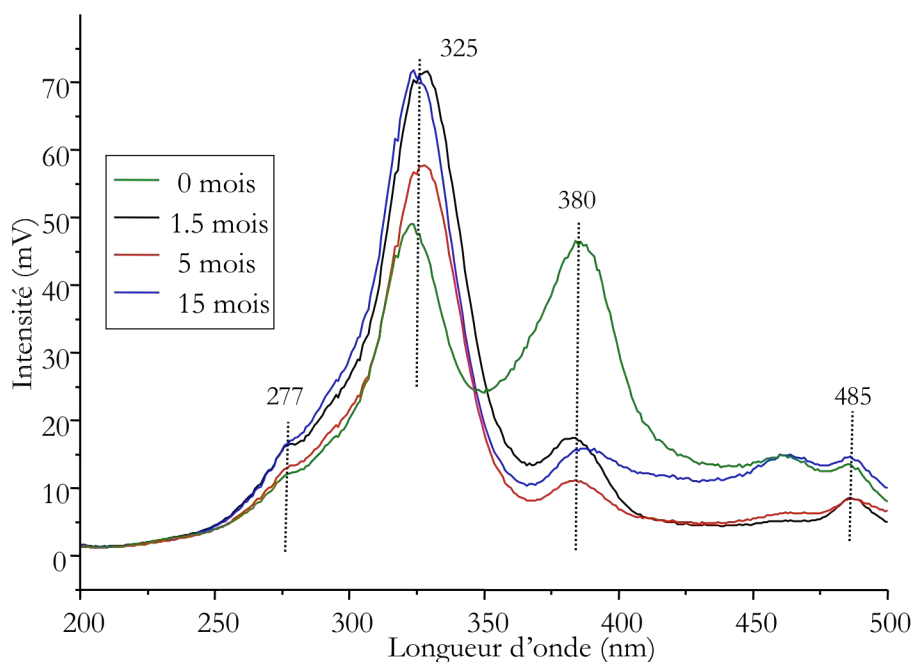


**Figure 4-2** : Spectres d'excitation de sols YAG :Tb(20%) stabilisés de différents âges enregistrés à 300 K en monitorant la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  ( $\lambda_{\text{ém}} = 544$  nm)

De même, des spectres d'excitation ont été enregistrés sur les xérogels issus de ces sols : les résultats sont présentés à la figure 4-3.

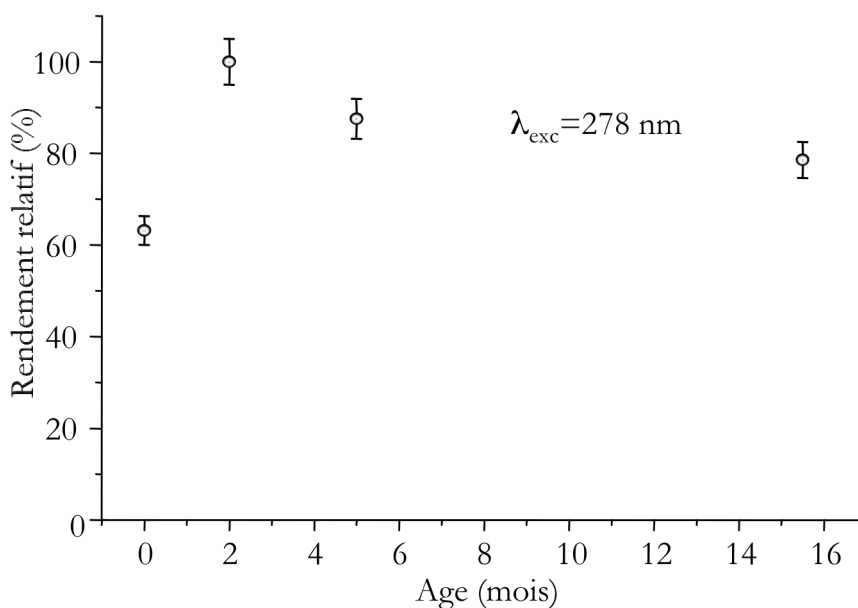
L'interprétation des bandes d'absorption observée est la même que celle exposée au paragraphe A.3.1 du chapitre 3 concernant les xérogels. Le vieillissement des échantillons induit une évolution importante du rapport d'intensités entre les bandes d'absorption principales centrées à 325 et 380 nm ainsi qu'un léger décalage des positions de ces bandes. On peut émettre l'hypothèse que ces changements sont liés à une évolution de l'environnement local autour du terbium et donc à celle du champ cristallin.





**Figure 4-3 :** Spectres d'excitation de xérogels YAG :Tb(20%) obtenus après séchage de sols de différents âges enregistrés à 300 K en monitorant la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  ( $\lambda_{\text{ém}}=544$  nm)

Enfin, les rendements relatifs de luminescence enregistrés sur les poudres cristallisées issues de ces xérogels ont été étudiés. La figure 4-4 montre le passage par un rendement maximum correspondant à la poudre issue du sol le mieux organisé. Dans le cas de ces poudres qui sont déjà cristallisées et pour lesquelles les diffractogrammes X sont identiques, on peut se demander à quel paramètre relier de telles observations.



**Figure 4-4 :** Evolution du rendement relatif de luminescence de poudres cristallisées de YAG:Tb(20%mol) en fonction de l'âge de l'échantillon

---

En effet, ce comportement est-il lié à des modifications structurales (ce qui semble peu probable) ou morphologiques ??

Afin de répondre à ces questionnements, ces travaux se poursuivent au sein du laboratoire et ont d'ores et déjà fait l'objet d'un projet déposé sur la ligne SAMBA du synchrotron Soleil. Les expériences d'EXAFS menées sur ce type de poudres devraient permettre une meilleure connaissance de l'influence du vieillissement sur l'environnement local du terbium et ainsi apporter un élément de réponse probant à nos interrogations.

Une étude morphologique plus poussée grâce à l'enregistrement de clichés MEB et MET d'échantillons xérogels et poudres cristallisées d'âges différents sera à même de nous apporter des informations supplémentaires.

Il est clair, en tous les cas, que ce phénomène de vieillissement est un paramètre qu'il faudra désormais prendre en compte lors de l'étude optique des matériaux élaborés par le procédé sol-gel. Notons que ce paramètre a été pris en compte pour rédiger ce mémoire et notamment pour présenter les résultats du chapitre 3.



# Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis de s'intéresser de façon plus approfondie aux contraintes environnementales auxquelles sont confrontés les industriels développant et commercialisant des dispositifs d'éclairage aussi simples et courants que les lampes à usage domestique renfermant de faibles quantités de mercure.

Face aux normes européennes de plus en plus drastiques visant à court terme à interdire l'utilisation des métaux lourds toxiques comme le mercure, les acteurs du marché de l'éclairage se sont orientés vers le développement de solutions de substitution respectueuses de l'environnement associant des diodes électroluminescentes (DELs) ou des plasmas à un ou plusieurs luminophores. Dans la première partie de ce mémoire, les solutions existantes ont été présentées en insistant sur les avantages et les inconvénients de chacune d'elles. Cette étude nous a conduit à nous orienter vers le développement par voie sol-gel de matrices aluminates activées par des ions de terres rares, potentiellement intéressantes pour les applications visées.

La partie expérimentale de ce travail a été consacrée dans une première phase à la mise au point d'un protocole de synthèse par voie sol-gel basé sur l'utilisation d'alcoxydes simples d'yttrium et d'aluminium. Par cette voie, nous avons élaboré des poudres cristallisées de formulations  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) non dopées et dopées par les ions  $Tb^{3+}$  et/ou  $Ce^{3+}$  à des températures nettement inférieures ( $900^{\circ}C$ ) à celles de leurs homologues élaborés par des techniques classiques de céramisation pour lesquelles des calcinations avoisinant  $1600^{\circ}C$  sont nécessaires à l'obtention de la matrice YAG pure.

Le passage par un état colloïdal est une étape capitale du procédé sol-gel. Sa stabilisation dans le temps, optimisée par l'ajout d'une quantité adéquate d'agent chélatant, en l'occurrence l'acétylacétone, nous a permis d'élaborer des films minces de qualité optique par la technique de dip-coating, leur épaisseur pouvant varier de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. Des épaisseurs de plusieurs microns ont été obtenues en adoptant une technique de dépôt par pulvérisation: le spray. La mise en forme du matériau final s'avère être un point important pour les applications visées où le luminophore devra être déposé sur une enveloppe de lampe ou sur des DELs. D'ailleurs, une collaboration avec le CRHEA (Valbonne) qui développe des DELs bleues et UV nous a conduit récemment à déposer des sols de YAG : $Ce^{3+}$  sur ces systèmes (les tests sont en cours de réalisation).

Une attention particulière a été accordée dans ce travail au rôle que pouvait jouer un modificateur de réseau comme l'acétylacétone sur les différents intermédiaires rencontrés dans le cadre de la synthèse

par voie sol-gel. Ainsi, la combinaison de plusieurs techniques de caractérisation a permis de mettre en évidence que son ajout a une incidence notable sur les propriétés des états amorphes c'est-à-dire sol et xérogel mais également sur ceux des états cristallisés rencontrés.

Comme nous l'avons dit précédemment, il a été démontré qu'il existait un taux d'acacH optimal (correspondant à une valeur de  $R_c = \frac{[Al(OiPr)_3]}{[acacH]} = 1$ ) au-delà et en deçà duquel cet agent est inefficace.

Nous avons également pu mettre en évidence, par le biais notamment de l'étude menée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), que sa présence modifie considérablement la structuration du réseau et ce dès les premières étapes du procédé. Les diffractogrammes X enregistrés, associés à l'analyse thermique couplée à la spectroscopie IR, ont révélé une cristallisation plus précoce de la matrice YAG issue d'un sol stabilisé avec acacH. Il a également été démontré que les résidus organiques demeurent présents dans nos matrices à des températures anormalement élevées (800°C pour  $R_c=1$  et 900°C pour  $R_c=0$ ). Ces résultats ont été clairement mis en évidence par spectroscopie Raman et RPE.

L'analyse des clichés de microscopie électronique à transmission et à balayage réalisés respectivement sur les sols et les poudres témoigne de la différence de morphologie induite par l'ajout d'acacH. L'étude SAXS a mis en évidence que ce dernier favorise une polymérisation anisotropique du sol stabilisé alors que le sol non stabilisé est constitué d'agrégats de particules primaires. L'organisation différente initiée au niveau des sols se poursuit avec le traitement thermique au cours duquel la taille et la distribution des particules évoluent différemment pour les matrices stabilisées et non stabilisées. Le départ à plus basse température des résidus organiques dans les matrices YAG stabilisées peut s'expliquer par cette différence de morphologie.

L'étude des sols a été complétée par spectroscopie d'absorption X au seuil K de l'yttrium. Les sols se révèlent être des intermédiaires de réaction bien structurés où l'environnement local de l'yttrium est déjà à l'image de la matrice YAG cristallisée. L'étude réalisée sur les sols stabilisés, mieux organisés que leurs homologues non stabilisés, a permis de mettre en évidence l'existence d'un alcoxyde double hétérométallique au sein de ces entités.

L'absence de  $Tb^{4+}$  et la présence de  $Ce^{4+}$  dans les matrices dopées a également pu être démontrée et a été prise en compte pour l'étude optique.

L'enregistrement des spectres d'émission et d'excitation réalisés sur les matrices  $Y_3Al_5O_{12} : Tb^{3+}$  et  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$  pour différentes concentrations en ions dopants a permis de définir les taux de dopage conduisant à un rendement d'émission relatif optimal. Il faut cependant tenir compte du fait que, pour une formulation donnée, ce paramètre doit être ajusté à la longueur d'onde d'excitation choisie. Ainsi,

pour les excitations VUV, UV et bleue retenues compte tenu des sources d'excitations envisagées, les compositions les plus favorables sont les suivantes :

- Exc VUV :        YAG :Ce (1%)        YAG :Tb (10%)
- Exc UV :        YAG :Ce (2%)        YAG :Tb (20%)
- Exc Bleue :       YAG :Ce (1%)        YAG :Tb (20%)

Les performances optiques de ces aluminates peuvent également être exaltées par exemple par l'ajout d'ions sensibilisateurs comme nous avons pu le mettre en évidence pour la matrice  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  codopée  $\text{Gd}^{3+}$  sous excitation VUV et UV (à 277 nm). Sous excitation à 355 et 376 nm, la substitution de l'aluminium par le gallium permet d'améliorer de façon significative les rendements relatifs de luminescence des matrices dopées terbium.

Les propriétés optiques des composés amorphes (sols et xerogels) ont été étudiées. Ces derniers offrent des performances plus intéressantes pour les luminophores stabilisés avec acacH alors que pour les poudres cristallisées c'est le comportement inverse qui est observé. La structuration avancée associée aux matériaux amorphes stabilisés, démontrée par spectroscopie EXAFS, peut expliquer ce comportement. Seule leur morphologie différencie les deux types de poudres cristallisées (stabilisées ou non) ; ce paramètre semble donc être à l'origine de cette évolution des rendements lumineux où des tailles de cristallites trop petites (MEB et SAXS) s'avèrent défavorables en s'accompagnant d'une extinction de la luminescence.

L'intérêt de développer des matériaux luminescents à basse température est nécessaire si l'on envisage, comme c'est le cas ici, le dépôt de ces luminophores sur des DELs ou sur des enveloppes de lampes généralement en verre. Les DELs, tout comme les substrats en verre, ne peuvent pas, le plus souvent, subir de traitements thermiques excédant 500°C. Nous avons montré dans le cadre de cette étude que nos matrices présentaient des intensités lumineuses attractives pour une gamme de traitements thermiques relativement large couvrant les basses voire très basses températures (figure 3-42 page 261, par ex).

L'influence du vieillissement (âge) des sols sur les propriétés optiques s'est révélée être un paramètre important qu'il convient de prendre en compte. Ce dernier a une incidence significative sur les propriétés optiques des matrices cristallisées qui voient leurs performances exaltées lorsque elles sont issues de sol ayant atteint un temps de mûrissement adapté.

La spectroscopie XAS a été à l'origine de la mise en évidence de ce phénomène de vieillissement des sols. Les études entreprises, et qui se poursuivent, ont montré qu'il existait un temps de

mûrissement optimal des sols associé à une organisation bien définie au niveau des deux premières sphères de coordination de l'atome d'yttrium au delà duquel ces derniers se désorganisent.

Comme nous l'avons dit précédemment, des dépôts de sol de YAG : Ce1% sur des DELs UV ( $\lambda_{\text{exc}}=370$  nm) fournies par le CRHEA ont été réalisés. Les performances de ces DELs sont actuellement en cours d'évaluation. L'appréhension complexe des mécanismes gouvernant la structuration de l'état sol a pu être initiée et a permis de mettre en avant l'importance d'un certain nombre de paramètres sur les performances des luminophores synthétisés.

Les matrices développées au cours de ce travail de thèse ayant vocation de luminophores dans les lampes peuvent trouver de par leurs propriétés physico-chimiques et optiques des applications dans des domaines autres que l'éclairage. Bien que les résultats ne soient pas présentés dans ce manuscrit, les matrices YAG:Ce<sup>3+</sup> ont été testées sous excitation X et présentent des caractéristiques de conversion RX→Visible très intéressantes. Les films épais de formulation YAG:Ce<sup>3+</sup> (plusieurs microns) élaborés par spray apparaissent alors très intéressants pour la réalisation d'écrans destinés à la tomographie X par exemple.

Les travaux sur la matrice YAG se poursuivent avec comme enjeu la réalisation de dépôts épais transparents. Cette recherche fait l'objet d'une collaboration impliquant plusieurs laboratoires (CRHEA (Valbonne), LPCML (Lyon), GREMI (Orléans)). Outre la matrice YAG, nous nous intéressons à la synthèse d'autres formulations comme le YAP ou encore le LuAP et ce toujours pour des applications dans le domaine de l'éclairage et de la visualisation.







## Chapitre 5 : Annexes

### Sommaire

A	Données physiques de la matrice YAG .....	308
B	Les matériaux luminophores .....	308
B.1	Le phénomène de luminescence .....	308
B.2	Glossaire .....	309
C	La spectroscopie des terre-rares.....	312
C.1	Configuration électronique des terres rares.....	312
C.2	Niveaux d'énergie de l'ion.....	312
C.3	Règles de sélection .....	314
D	Les techniques expérimentales de caractérisation .....	316
D.1	Diffraction des Rayons X.....	316
D.2	Spectroscopie Infra-rouge et réflexion totale atténuée (ATR) .....	317
D.2.1	Manipulations .....	318
D.3	Spectroscopie de diffusion Raman .....	318
D.3.1	Spectromètre utilisé .....	319
D.4	Analyses thermogravimétriques .....	319
D.5	Techniques de microscopie.....	320
D.5.1	Microscopie électronique à transmission.....	320
D.5.2	Microscopie électronique à balayage .....	320
D.5.3	Microscopie à force atomique.....	321
D.6	Zétamétrie .....	321
D.6.1	Principe.....	321
D.6.2	Mesures du potentiel $\zeta$ .....	323
D.7	Spectroscopie RMN.....	323
D.8	Résonance paramagnétique électronique.....	324
D.8.1	Principe.....	324
D.8.2	Spectromètre utilisé .....	326
D.9	Absorption des rayons X (EXAFS, XANES).....	326
D.9.1	Principe - montage.....	326
D.9.2	Formalisme de l'EXAFS et traitement du signal.....	329
D.10	Spectroscopie des lignes noires (m-line) .....	330
D.11	Diffusion des rayons X aux petits angles.....	330
E	Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence .....	331
E.1	Dispositif expérimental avec laser YAG à colorants .....	331
E.2	Dispositif incluant la lampe à mercure.....	333
E.3	Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon.....	333
E.4	Dispositifs permettant l'étude VUV .....	333
E.4.1	Ligne Superlumi à Hasylab.....	333
E.4.2	Dispositif du CPAT .....	334
E.5	Dispositif pour les mesures de déclin du cérium (lampe flash).....	334
F	Schémas de traitement des déchets contenant du mercure.....	336

**Table des figures**

---

Figure 5-1 : Principe de la luminescence .....	309
Figure 5-2 : Diagramme de chromaticité C.I.E. 1931 .....	310
Figure 5-3 Illustration du rendement lumineux .....	310
Figure 5-4 : Exemples illustrant la notion d'indice de rendu de couleur .....	311
Figure 5-5 : Illustration du critère de saturation d'une couleur : l'image réelle se situe en haut à droite ; le niveau de saturation des couleurs est minimal sur l'image en bas à gauche et maximal sur l'image en bas à droite .....	311
Figure 5-6 : Perturbations dans l'Hamiltonien H.....	314
Figure 5-7 : Configuration Bragg-Brentano .....	316
Figure 5-8 : Montage en $\theta$ - $2\theta$ .....	316
Figure 5-9 : (a) Schéma et (b) photographie de la chambre HTK .....	317
Figure 5-10 : Modélisation de la double couche électronique entourant une particule en solution .....	322
Figure 5-11 : Montage utilisé pour les expériences d'absorption X.....	327
Figure 5-12 : Photographie du porte-échantillon utilisé en EXAFS pour travailler à basse température .....	328
Figure 5-13 : Cellule contenant les échantillons sols .....	328
Figure 5-14 : Laser à colorant pompé par un laser YAG : $\text{Nd}^{3+}$ à impulsions.....	331
Figure 5-15 : Système d'échantillonnage du signal (BOXCAR PAR 162/164).....	332
Figure 5-16 : Dispositif expérimental de mesures de luminescence.....	332
Figure 5-17 : Schéma de principe de la méthode « Start-Stop » .....	334
Figure 5-18 : Dispositif expérimental pour les mesures de déclin des matériaux dopés par des ions $\text{Ce}^{3+}$ .....	335
Figure 5-19 : Description schématique de la technique de broyage .....	336

Cette partie du mémoire fournit des informations complémentaires concernant les données physiques de la matrice YAG, le phénomène de luminescence et les luminophores ainsi que la spectroscopie des terres-rares. Il regroupe également les principes des techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse ainsi qu'une description des montages employés pour la caractérisation optique des matériaux. Enfin, il présente schématiquement les procédures de recyclage utilisées pour les lampes à mercure.

## A Données physiques de la matrice YAG

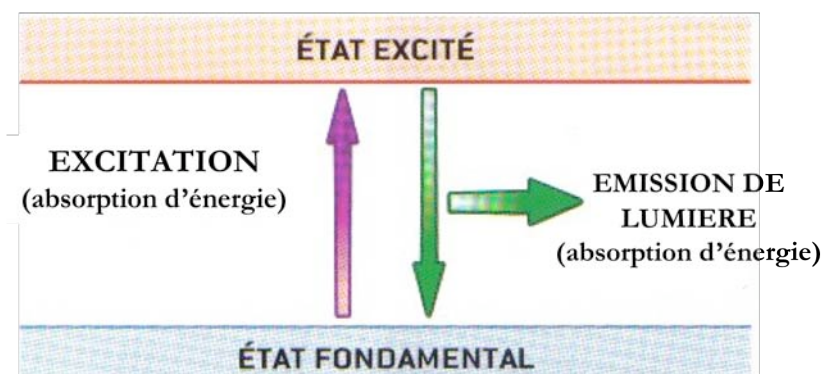
Caractéristique	Données
Structure cristalline- groupe d'espace	Cubique- $Ia\bar{3}d$ ( $O_h^{10}$ )
Paramètre de maille	environ 12 Å
Indice de réfraction	1.8245 @ 0,8 µm ; 1.8197 @ 1.0 µm ; 1.8121 @ 1.4 µm
Densité	4,56 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	1970°C
Dureté de Mohs	8.5
Conductivité thermique	14 W/m/K à 20°C
Résistance thermique	790 W/m
Chaleur spécifique	590 J/(kg ·K)
Dilatation thermique	7.3 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

## B Les matériaux luminophores

### B.1 Le phénomène de luminescence

L'introduction du mot « luminescence » date de la deuxième moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle, après que l'on eu pris conscience que l'émission de lumière observée était consécutive à l'absorption d'une certaine quantité d'énergie par la matière. Auparavant, seul le terme « phosphorescence » était employé.

Cet apport en énergie conduit des atomes ou molécules dans un état « excité » se situant à une énergie supérieure à celle qu'ils possèdent dans leur état normal dit « fondamental ». Le retour à cet état fondamental peut s'accompagner d'une émission de lumière : c'est la luminescence (voir figure 5-1).



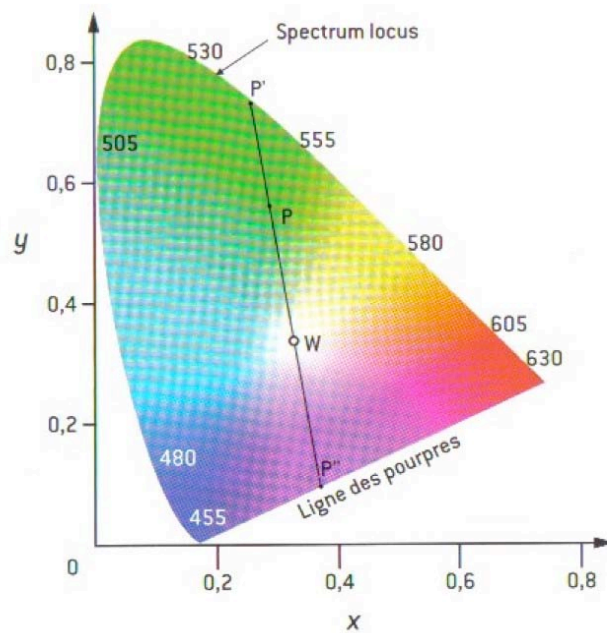
**Figure 5-1 :** Principe de la luminescence

Lorsque l'émission de lumière fait suite à une absorption d'énergie, on parle de photoluminescence ; ce terme rassemble en fait deux phénomènes : la fluorescence et la phosphorescence. Ces deux phénomènes se distinguent notamment par leurs profils de déclin : la fluorescence présente généralement une durée de vie beaucoup plus courte que la phosphorescence (sauf cas spéciaux, tels que l'uranyle) en raison d'un passage par un état intermédiaire appelé « triplet » dans le cas de la phosphorescence.

## B.2 Glossaire

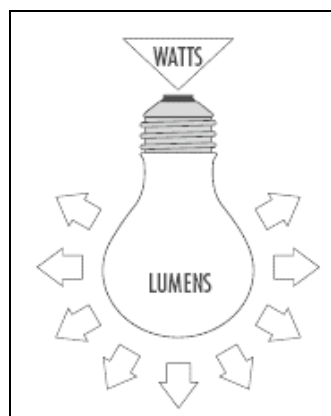
Chromaticité (coordonnées trichromatiques) : le diagramme de chromaticité, instauré par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.) en 1931 permet de définir les couleurs par les proportions de couleurs primaires (rouge, vert ou bleu) qu'elles contiennent<sup>1</sup> (voir figure 5-2). Le pourtour de ce diagramme appelé *spectrum locus* représente l'ensemble des couleurs spectrales pures (monochromatiques). Le point W de coordonnées (1/3 ; 1/3) représente le blanc de référence. Les coordonnées trichromatiques d'une couleur permettent d'en évaluer sa pureté qui exprime la proportion de couleur monochromatique (pure) dans une quantité plus ou moins importante de blanc.

<sup>1</sup> B. Valeur, *Lumière et Luminescence : ces phénomènes lumineux qui nous entourent*, Editions Belin – Pour la Science, Paris, 2005.



**Figure 5-2 :** Diagramme de chromaticité C.I.E. 1931

Efficacité lumineuse ou rendement lumineux : cette donnée correspond au rapport entre le flux lumineux émis par cette source (en lumens) et la puissance qu'elle absorbe (en watts) – voir figure 5-3. Le rendement lumineux est proportionnel à ce que l'on appelle l'efficacité lumineuse, ce qui conduit souvent à associer les deux termes. L'efficacité lumineuse traduit le fait que seule une partie du rayonnement est perçue sous forme de flux lumineux, le reste étant perdu sous forme de chaleur invisible à l'œil.



**Figure 5-3** Illustration du rendement lumineux

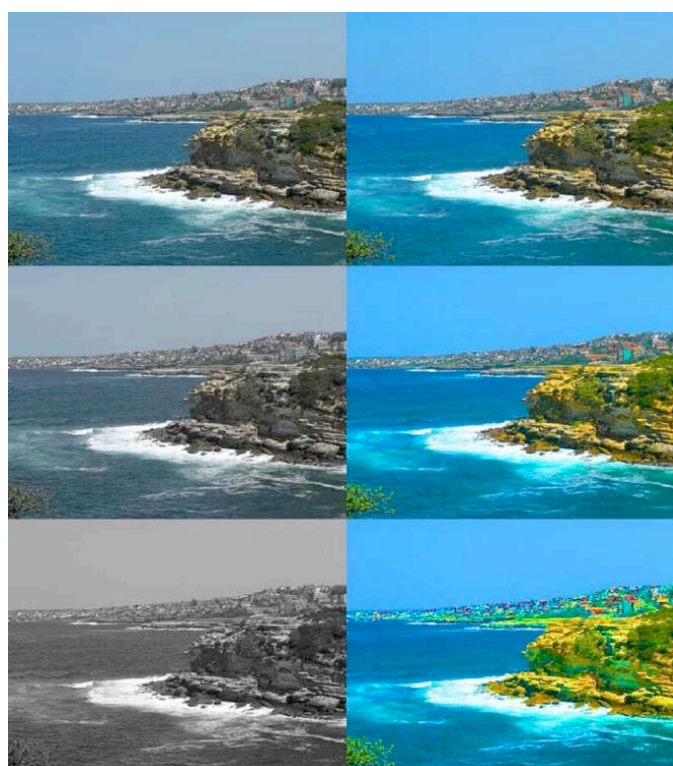
Indice de rendu de couleur (IRC) : c'est la capacité d'une source lumineuse à restituer les différentes couleurs du spectre visible sans en modifier les teintes. Cet indice est maximal pour la lumière du jour, sa valeur est alors fixée à 100. La figure 5-4 fournit une illustration de cette donnée en

représentant la même photographie avec différents IRC : quand l'IRC est faible, on observe un « délavage » des couleurs. Une source lumineuse de type lampe domestique doit présenter un IRC de 80 minimum.



**Figure 5-4 :** Exemples illustrant la notion d'indice de rendu de couleur

Saturation<sup>2</sup> : c'est l'intensité d'une teinte spécifique. Elle est basée sur la pureté de la couleur ; une teinte hautement saturée a une couleur vive et intense tandis qu'une teinte moins saturée paraît plus fade et grise. Sans aucune saturation, une teinte devient un niveau de gris : voir figure 5-5.



**Figure 5-5 :** Illustration du critère de saturation d'une couleur : l'image réelle se situe en haut à droite ; le niveau de saturation des couleurs est minimal sur l'image en bas à gauche et maximal sur l'image en bas à droite

<sup>2</sup> fr.wikipedia.org



## C La spectroscopie des terre-rares

### C.1 Configuration électronique des terres rares

Les ions de terres rares utilisés comme dopants, ici le cérium et le terbium ont un degré d'oxydation +III et ont respectivement pour configuration électronique  $[\text{Xe}] 4f^1$  et  $[\text{Xe}] 4f^8$  où  $[\text{Xe}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

Ce sont les électrons 4f qui jouent un rôle primordial dans les propriétés spectroscopiques des lanthanides. Nous sommes ici en présence d'un phénomène dit de « contraction des lanthanides » qui fait que la fonction d'onde 4f se contracte à partir du lanthane de sorte que le maximum se trouve à l'intérieur des couches pleines  $5s^2$  et  $5p^6$ . Cela confère à la couche 4f les propriétés d'une couche interne et ses électrons se trouvent ainsi protégés des effets du champ cristallin.

Dans le cas de configuration  $4f^n$ , les électrons mis en jeu occupent donc des niveaux profonds. Dans un édifice cristallin, ceci implique des interactions faibles entre les fonctions d'ondes de ces électrons et celles du cortège électronique des ions voisins. Par conséquent les spectres d'émission des ions de terres rares se présentent sous forme de raies fines correspondant à des transitions à zéro phonon entre des niveaux d'énergie bien définis de la configuration électronique  $4f^n$ .

### C.2 Niveaux d'énergie de l'ion

Différentes interactions contribuent au calcul des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare :

- Interaction électron-noyau ( $H_{\text{conf}}$ )

C'est une attraction coulombienne entre le noyau et les électrons, conduisant ainsi à la distribution des électrons sur les différentes orbites possibles.

- Interaction interélectronique ( $H_{\text{ee}}$ )

Elle est due à des répulsions coulombiennes entre les électrons 4f. Les moments cinétiques orbitaux s'ajoutent pour donner le moment orbital résultant L. De même, les moments cinétiques de spin possèdent une résultante S. L'interaction des spins s avec les moments cinétiques orbitaux l est négligée devant l'interaction des spins entre eux et des moments orbitaux entre eux.

On détermine ainsi le terme spectroscopique  $^{2S+1}L$  où L est un nombre entier égal à 0, 1, 2, 3 ... auquel on fait correspondre les lettres S, P, D, F ... et S un nombre entier ou 1/2 entier, le moment  $2S+1$  donnant la multiplicité du terme L. Chaque état caractérisé par L et S est  $(2S+1)(2L+1)$  fois dégénéré.

- Interaction spin-orbite ( $H_{\text{so}}$ )

Pour les terres rares, on applique le modèle de Russell-Saunders ou couplage L-S. Cette interaction est due au couplage entre le moment orbital et le moment de spin  $S$  qui induit un moment angulaire total  $J$  tel que :  $J = L+S$  où  $J$  prend les valeurs comprises entre  $||L-S|$  et  $|L+S|$ .

Ce couplage spin-orbite a pour effet de décomposer chaque terme spectroscopique  $^{2S+1}L$  en  $(2S+1)$  ou  $(2L+1)$  terme  $^{2S+1}L_J$  selon que  $S < L$  ou  $S > L$  et chaque niveau est dégénéré  $(2J+1)$  fois puisque l'on considère que l'ion libre possède la symétrie sphérique.

Dans la théorie des perturbations, l'ordre de grandeur de ces hamiltoniens est tel qu'un hamiltonien est considéré comme indépendant de ceux qui le suivent et comme une perturbation de ceux qui le précèdent. Donc l'hamiltonien de l'ion libre s'écrit :

$$H_s = H_{\text{conf}} + H_{\text{es}} + H_{\text{so}}$$

– Action du champ cristallin ( $H_c$ )

L'ion inséré dans une matrice cristalline est soumis de la part de ses voisins à un champ électrique interne ou champ cristallin, noté  $H_c$ , dont la symétrie est celle du site cristallographique ponctuel qu'il occupe, dans l'approximation des charges ponctuelles.

Ce champ cristallin de type électrostatique est créé par les charges qui entourent l'ion et défini par un potentiel électrostatique  $V(r, \theta, \varphi)$  où  $r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  sont les coordonnées sphériques de l'électron considéré.

Si dans le cas des éléments de transition, l'ordre d'importance de l'hamiltonien du champ cristallin  $H_c$  est supérieur à  $H_{\text{so}}$  et voisin de  $H_{\text{es}}$ , dans le cas des éléments f, ceux-ci conservent approximativement dans le solide, les états de l'ion libre. De ce fait,  $H_c$  est considéré comme une perturbation agissant sur l'ion libre, ne provoquant qu'un léger déplacement de ses niveaux d'énergie qui seront décomposés en sous niveaux, c'est l'effet Stark interne, et l'hamiltonien global d'un ion lanthanidique dans une matrice sera :  $H = H_s + H_c$ .

Cette décomposition dépend de la symétrie du champ cristallin, laquelle est liée à la symétrie des charges électriques qui la créent. Les composantes Stark peuvent être dénombrées par l'application de la théorie des groupes. Pour les terres rares, le couplage spin-orbite est important. Les orbitales 4f étant internes, le champ cristallin ne constitue donc qu'une faible perturbation qui entraîne un éclatement maximum de quelques  $\text{cm}^{-1}$ .

L'ordre décroissant des perturbations dans l'hamiltonien  $H$  (champ cristallin faible) est donné par la figure 5-6.

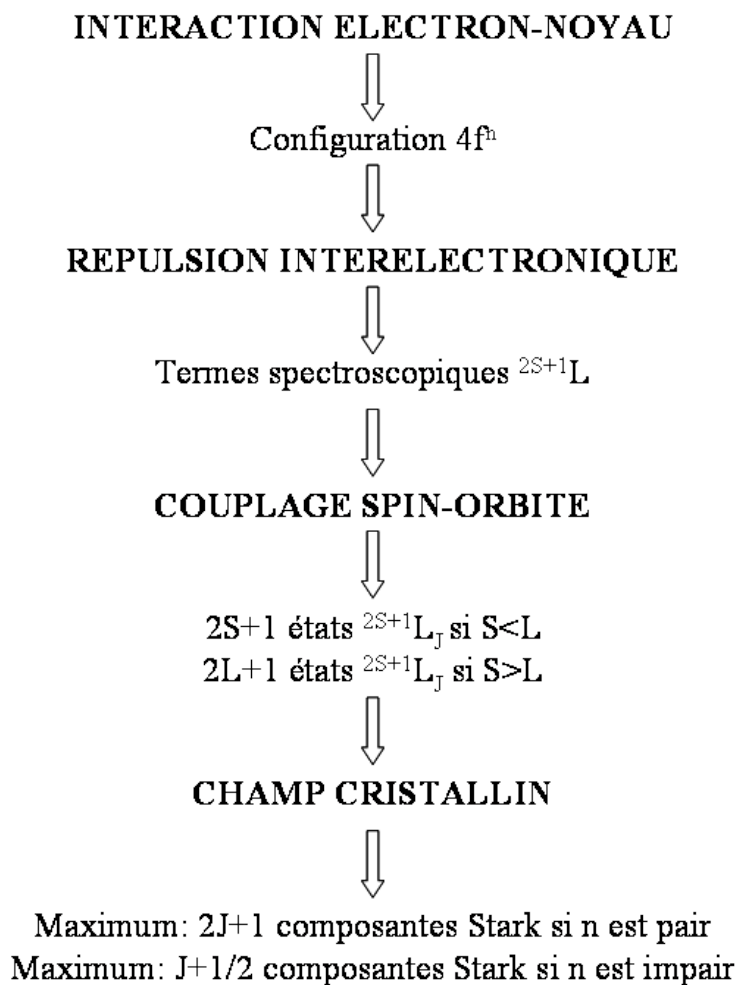


Figure 5-6 : Perturbations dans l'Hamiltonien H

### C.3 Règles de sélection

Les transitions radiatives sont le résultat d'un couplage entre deux niveaux d'énergie. Elles peuvent être de nature dipolaire électrique ou dipolaire magnétique.

Ces transitions sont régies par les règles de Laporte qui prévoient que lorsque les transitions s'effectuent entre deux états de même configuration, c'est-à-dire sans changement de parité, elles sont interdites à l'ordre dipolaire électrique ; par contre les transitions dipolaires magnétiques seront permises entre les niveaux f des lanthanides. Entre les niveaux f et d, les transitions dipolaires électriques seront permises et les transitions dipolaires magnétiques interdites.

Lorsque l'ion est au sein d'un solide, les règles précédentes sont en général affaiblies. En effet, lorsque la symétrie du champ cristallin ne possède pas de centre d'inversion, les termes dipolaires impairs du champ mélangent les configurations  $4f^n$  et  $4f^{n-1} 5d^1$ , et J ne peut plus être considéré comme

un « bon » nombre quantique. Ainsi, à l'intérieur de la configuration  $4f^n$ , les transitions dipolaires électriques sont forcées et deviennent permises.

➤ Transitions dipolaires électriques

Judd et Ofelt ont montré que les transitions permises à l'ordre dipolaire électrique vérifiaient les règles de sélection suivantes :

$$|\Delta J| \leq 6 \text{ et si } J \text{ ou } J' = 0 \text{ alors } |\Delta J| = 2, 4, 6$$

La transition  $0 \leftrightarrow 0$  interdite est cependant permise dans les groupes de symétrie  $C_s$ ,  $C_n$  et  $C_{nv}$ . Un mélange des états par le champ cristallin lève cette interdiction.

Les autres règles sont :

- $\Delta S = 0$
- $\Delta l = \pm 1$  (règle de Laporte)
- $\Delta L \leq 6$

➤ Transitions dipolaires magnétiques

Les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection pour un ion présent dans une matrice sont les mêmes que pour l'ion libre. Elles sont définies par :

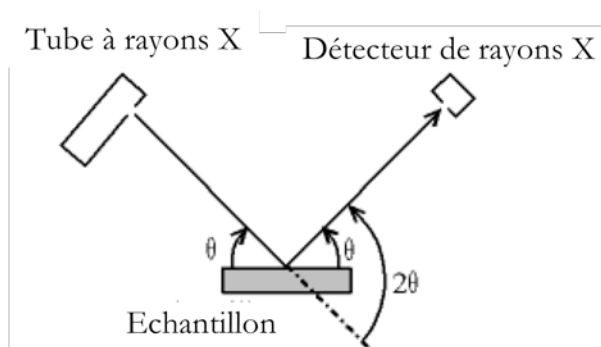
- $\Delta l = 0$  (pas de changement de parité)
- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$  avec  $0 \leftrightarrow 0$  interdite

A ces règles s'ajoutent celles relatives aux transitions entre les différents sous niveaux provenant de la décomposition par l'effet Stark interne.

## D Les techniques expérimentales de caractérisation

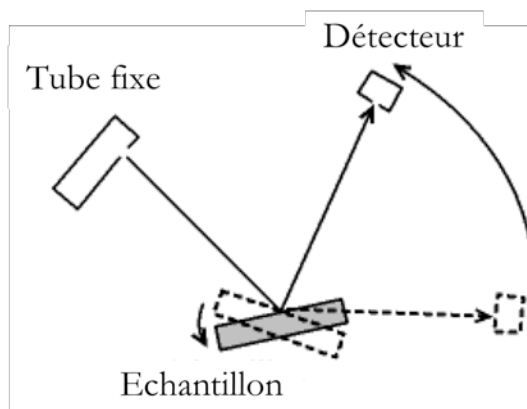
### D.1 Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes X des poudres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D501 fonctionnant en configuration Bragg-Brentano (figure 5-7). La longueur d'onde utilisée correspond à la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre située à 1,5406 Å.



**Figure 5-7 :** Configuration Bragg-Brentano

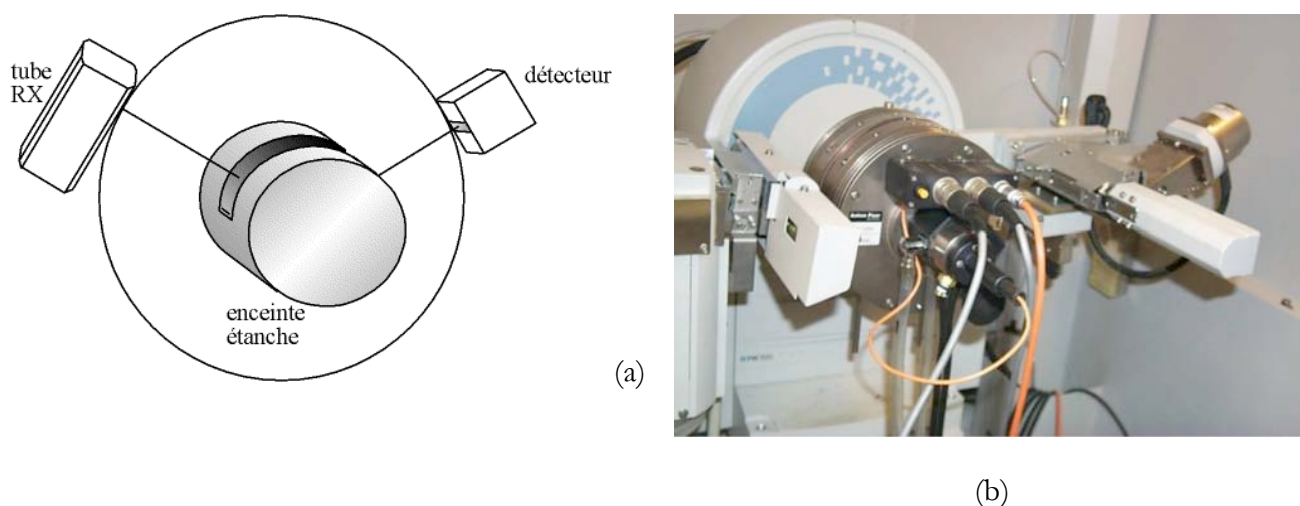
On utilise ici la configuration Bragg-Brentano avec un montage appelé en « $\theta$ - $2\theta$ » (voir figure 5-8) : le tube à rayons X reste fixe tandis que l'échantillon et le détecteur tournent. Le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau (figure 5-8).



**Figure 5-8 :** Montage en  $\theta$ - $2\theta$

Les diffractogrammes X en température, que ce soit ceux concernant les poudres ou les films minces, ont été enregistrés sur un diffractomètre PHILIPS XPert Pro, grâce à une chambre permettant le contrôle de l'atmosphère et de la température : la chambre HTK (). Les diffractogrammes présentés dans le Chapitre 2 de ce mémoire ont été enregistrés sous air et à des températures variant de 25°C

(température ambiante) à 1200°C. Les échantillons sont chauffés à une température définie à l'aide d'un ruban de platine sur lequel ils sont déposés. Les paramètres d'enregistrement et de chauffe du ruban sont contrôlés par ordinateur. On peut par conséquent suivre l'évolution des phases en fonction de la température tout au long du processus de cristallisation, ce qui permet de détecter les phases métastables apparaissant sur des plages de temps ou de température restreintes.



**Figure 5-9 :** (a) Schéma et (b) photographie de la chambre HTK

## D.2 Spectroscopie Infra-rouge et réflexion totale atténuée (ATR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

La nécessité de réaliser de telles analyses sur des films, matériaux polymères notamment, a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr. Elle requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon. Ce cristal doit être à haut indice de réfraction afin de

minimiser l'« angle critique » et d'assurer une profondeur de pénétration du faisceau suffisante (généralement de l'ordre du micron).

### D.2.1 Manipulations

Deux appareils différents ont été utilisés pour réaliser l'étude IR de nos composés

#### D.2.1.a) Analyse des poudres par spectroscopie IR

Les spectres d'absorption des poudres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier Perkin-Elmer dans le domaine 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons se présentent sous la forme de pastilles KBr au sein desquelles le produit à analyser est dilué à 1% massique (typiquement 1mg de produit pour 100 mg de KBr). Le KBr est placé dans une étuve et la pastille est analysée dès sa fabrication afin de limiter l'adsorption d'eau au sein de l'échantillon. La résolution utilisée est de 2  $\text{cm}^{-1}$  avec une accumulation de 32 balayages.

#### D.2.1.b) Analyse des couches et des poudres par spectroscopie ATR

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5700 dans le domaine 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les enregistrements des spectres ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- La résolution spectrale est de 4  $\text{cm}^{-1}$ .
- Le nombre d'accumulations de balayages est de 32.

## D.3 Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une des principales méthodes non-destructives d'analyse chimique. Elle consiste à soumettre le matériau à un faisceau de lumière monochromatique. Cette radiation peut ensuite être transmise, réfléchi absorbée et / ou diffusée dans toutes les directions. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que la radiation incidente. Les autres sont de fréquences différentes en raison de l'effet Raman. L'écart de fréquence étant caractéristique de la molécule, la spectrographie des photons diffusés permet d'analyser le matériau étudié.

Plus précisément, ce phénomène, qui résulte d'une interaction lumière-matière, met en jeu différents niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule. Après excitation par la lumière et passage à un niveau de plus haute énergie, le système revient sur le niveau électronique initial, soit sur le niveau vibrationnel de départ, soit un autre niveau vibrationnel. Si le système revient sur le niveau vibrationnel de départ, les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents et sont donc à la même fréquence. Si le système revient sur un niveau vibrationnel plus faible, les photons diffusés ont plus d'énergie que les photons incidents et sont donc à une fréquence plus élevée (Effet Raman Stokes).

Enfin, si le système revient sur un niveau vibrationnel plus élevé, les photons diffusés ont perdus de l'énergie par rapport aux photons incidents, ils sont donc à une fréquence plus faible (Effet Raman anti-Stokes).

Les deux effets Raman (Stokes et anti-Stokes) n'apparaissent pas dans les mêmes proportions car ils ne concernent pas les mêmes populations de molécules. À l'équilibre thermique, la relation de distribution de Boltzmann permet de mesurer la quantité de molécules dans chaque niveau vibrationnel (en fonction de son énergie). On observe alors que la population décroît exponentiellement en fonction de l'énergie considérée. L'effet Raman Stokes partant d'un niveau d'énergie moins élevé concerne donc une population beaucoup plus grande que celle de l'effet Raman anti-Stokes.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation structurale des molécules. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule. Toutefois, leurs règles de sélection sont différentes : pour que la diffusion Raman se produise, il faut que la polarisabilité de la molécule change pendant la vibration. De ce fait, certaines vibrations peuvent être actives en infrarouge et inactives en Raman et inversement ou encore actives dans les deux cas.

### **D.3.1 Spectromètre utilisé**

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre T64000 commercialisé par Jobin Yvon. Les poudres et les films ont été analysés grâce à un microscope confocal OLYMPUS. La source d'excitation utilisée est un laser cohérent Innova Ar 70C5 à argon ionisé, émettant à 100 mW et la longueur d'onde retenue la raie verte à 514,53 nm. La détection était assurée par un détecteur multicanal refroidi à l'azote liquide (caméra CCD). La gamme de nombres d'onde étudiée est comprise entre 400 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

## **D.4 Analyses thermogravimétriques**

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse lorsque les échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure de la masse de l'échantillon en fonction de ces conditions extérieures.

La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables : la masse  $m$ , le temps  $t$  et la température  $\theta$ . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier



la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

Dans notre cas, on suit l'évolution de la masse de l'échantillon au cours d'une montée en température linéaire. Les analyses thermogravimétriques ont été couplées à une analyse IR des gaz émis par l'échantillon au cours de cette montée en température. Cette analyse est réalisée par un spectromètre associé à la thermobalance.

Les manipulations ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo TGA/SDTA851e sous un flux à  $35 \text{ ml.min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  ; les gaz émis ont été analysés à l'aide d'un Thermo Nicolet NEXUS durant le chauffage de l'échantillon de la température ambiante à  $1200^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $10^\circ\text{C/min}$ .

## **D.5 Techniques de microscopie**

Afin de réaliser des clichés de microscopie, nous avons utilisé trois techniques différentes suivant le type de matériau à étudier. Pour les sols, nous avons utilisé la microscopie électronique à transmission (MET). Pour les films et les poudres, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, nous avons utilisé la microscopie à force atomique pour les films.

### **D.5.1 Microscopie électronique à transmission**

Les clichés MET ont été réalisés à l'Université Claude Bernard (Lyon I) au sein du Département de Physique des Matériaux (DPM). Les sols ont été déposés sur une grille de carbone et observés à l'aide d'un microscope électronique TOPCON EM-002B travaillant à 200 kV.

### **D.5.2 Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon.

Le principe du MEB est de bombarder la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, et en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé (10-50 kV). L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide pour l'observation. Les images des électrons qui sont réfléchis et ceux qui sont arrachés à la surface de l'échantillon sont ensuite numérisés lors du balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au pôle technologique CASIMIR d'Aubière sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP FEG (source à effet de champ type Shottky) à pression variable avec détecteurs SE, In lens, VPSE, et 4QBSD.

Cet appareil offre la possibilité d'observations :

- sous vide en mode HV (High Vacuum) : résolution de 1 nm avec une HT de 15 kV et sous une distance de travail de 2 mm, résolution de 1,7 nm avec une HT de 1 kV sous une distance de travail de 2 mm
- en pression variable (VPSE jusqu'à 40 Pa) : résolution de 2 nm à 30 kV avec le détecteur d'électrons secondaires pour mode pression variable. Le mode VP est utilisé pour l'observation d'échantillons non conducteurs sans aucune pulvérisation cathodique (carbone ou métal type Au, Pt, Pd...). Couplé à un système de microanalyse RX INCA 350 refroidi par un système DRYCOOL (résolution : 130 eV sur Mn, fenêtre STW de 1mm<sup>2</sup>), le microscope permet de réaliser des analyses chimiques sur les produits.

Ces conditions de manipulations nous ont notamment permis d'analyser des films sans les détruire.

### **D.5.3 Microscopie à force atomique**

L'ensemble de l'étude a été réalisé sur un microscope à force atomique de la marque Veeco. Il s'agit d'un Nanoscope IIIA multimode avec un piézoélectrique de type J. L'AFM est placée sur un marbre équipé d'un système à coussin d'air. Pour le repérage préliminaire de la zone de l'échantillon à analyser, l'AFM est équipé d'un système optique et d'une caméra permettant d'avoir un champ de vision allant jusqu'à 800  $\mu\text{m}$ . Ce système permet de visualiser la surface et la pointe, il est alors possible d'engager la pointe avec une relative précision. L'échantillon est posé directement sur le tube piézo-électrique qui assure le déplacement de l'échantillon en X, Y et Z. Ce tube a un déplacement d'environ 125  $\mu\text{m}$  suivant X et Y et au maximum de 5  $\mu\text{m}$  suivant Z.

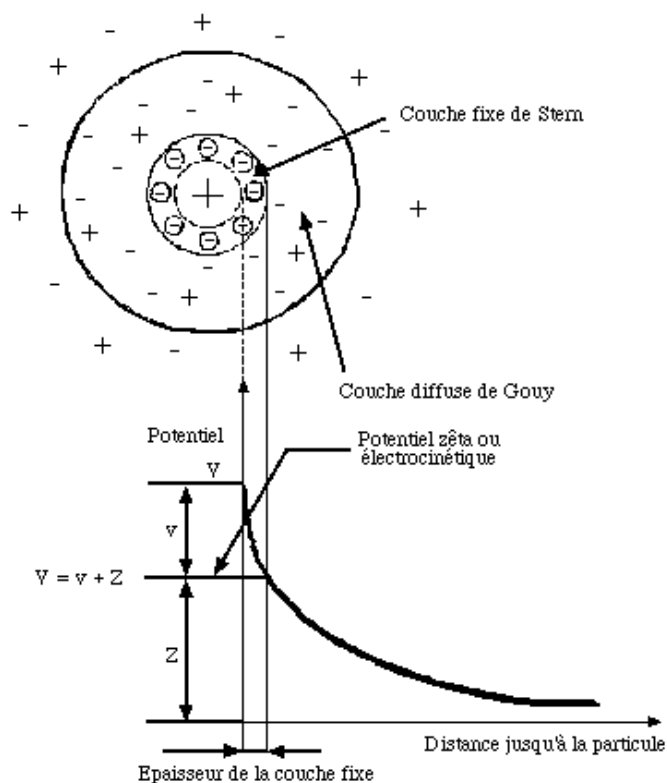
## **D.6 Zétamétrie**

### **D.6.1 Principe**

Le principe de la zétamétrie repose sur l'existence d'une couche de solution possédant des propriétés particulières entre une particule chargée et la solution dans laquelle elle se trouve. Plusieurs modèles se sont succédés pour décrire cette couche, souvent appelée double couche. La zétamétrie s'appuie sur le modèle de Stern<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> R.J. Hunter, *Zeta potential in colloid science, Principles and applications*, Ed. R.H. Ottewill et R.L. Rowell, Academic Press, Londres, 1981.



**Figure 5-10** : Modélisation de la double couche électronique entourant une particule en solution

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir de considérations hydrodynamiques. Cependant, il est possible de le relier à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse, dit plan externe de Helmholtz.

Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zêta ou  $\zeta$  (voir figure 5-10). Il dépend principalement de deux paramètres : le potentiel au plan interne de Helmholtz, qui peut être du signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique. Le potentiel zêta est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques.

### D.6.2 Mesures du potentiel $\zeta$ .

La valeur du potentiel zéta est obtenue par conversion de la mesure de la mobilité électrophorétique des particules grâce à la relation de Smoluchowski<sup>4</sup>.

Le potentiel  $\zeta$  ainsi que le tailles des nanoparticules contenues dans le sol ont été déterminés à l'aide d'un zétamètre Zetasizer de Malvern à température ambiante, à l'aide de cellules spécialisées.

## D.7 Spectroscopie RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins.

La RMN permet donc de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin  $I$  différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{31}\text{P}$  pour lesquels  $I = 1/2$  contrairement à  $^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}$  caractérisés par  $I = 0$ ).

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe  $B_0$ , et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de  $2I + 1$  niveaux énergétiques. C'est entre ces niveaux que l'on induit les  $2I$  transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor :  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  ( $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique  $\gamma$  qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré : elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique  $B_0$  qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN.

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; ils ne peuvent pas, dans la plupart des cas, moyenniser complètement les interactions anisotropes qui sont

---

<sup>4</sup> Pour plus d'informations, voir H. Viallis-Terrisse, *Thèse de Doctorat*, Université de Bourgogne, soutenue publiquement le 6 octobre 2000.

parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit donc à un élargissement considérable des transitions observées. Celui-ci peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S. : Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de  $54,74^\circ$  (angle magique) par rapport au champ magnétique statique  $B_0$  ; le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ceci conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et à une meilleure résolution des spectres.

Les enregistrements des spectres RMN ont été effectués à température ambiante à l'aide d'un spectromètre BRUKER type AVANCE DSX 300 travaillant à 78,20 MHz. La rotation à l'angle magique (MAS) a été utilisée et un rotor de 4 mm de diamètre en oxyde de zirconium a été employé comme porte-échantillon. La référence externe utilisée pour déterminer la position des pics est  $AlCl_3$  aqueux. Une séquence d'impulsions simples a été employée avec un temps de répétition de 500 ns. L'effet quadrupolaire de second ordre n'a pas été corrigé ce qui induit un décalage des déplacements chimiques vers les faibles fréquences.

## D.8 Résonance paramagnétique électronique

Les espèces paramagnétiques possédant par définition un ou plusieurs électrons célibataires peuvent être étudiées par Résonance paramagnétique électronique (RPE). L'avantage de la RPE est sa grande sensibilité qui en fait une technique de choix pour l'étude de faibles concentrations en entités paramagnétiques.

### D.8.1 Principe

Si une substance paramagnétique (renfermant des moments de spin  $\vec{s}$  permanents non compensés mutuellement) est placée dans un champ magnétique continu, le moment magnétique de l'électron se trouve dans un état énergétique caractérisé par son énergie.

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0$$

$$\text{avec } \mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2mc}$$

où  $g$  est le facteur de Landé;  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr;  $e$ ,  $m$  sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

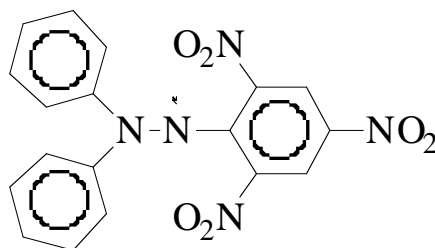
Comme le spin de l'électron ne peut prendre que les valeurs 1/2 ou -1/2, le niveau d'énergie électronique se décompose en deux sous niveaux énergétiques (effet Zeeman) :

$$E' = -\frac{1}{2}g\cdot\mu_B\cdot H_0 \quad \text{et} \quad E'' = \frac{1}{2}g\cdot\mu_B\cdot H_0$$

Pour l'apparition du phénomène de résonance d'un échantillon, celui-ci doit être placé dans une cavité résonante, de manière à ce qu'un champ hyperfréquence  $\vec{H}_1$  de fréquence  $\nu$  soit perpendiculaire au champ magnétique appliqué, qui est à l'origine de la levée de dégénérescence. On constate une modification des propriétés de résonance, lorsque le champ continu et la fréquence  $\nu$  sont liés par la relation :

$$\frac{H_0}{\nu} = \frac{h}{g\cdot\mu_B}$$

Précisons que la substance considérée doit posséder un moment magnétique résultant, c'est-à-dire doit être paramagnétique, ou avoir un ou plusieurs électrons "célibataires" dont les moments angulaires ne sont pas saturés. D'autres entités peuvent présenter le même phénomène du fait de leur structure moléculaire : ce sont les radicaux libres, comme par exemple le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) de formule :



Son spectre RPE, réalisé sur un échantillon pulvérulent conduit à une valeur du facteur de Landé  $g$  de  $2,0036 \pm 0,0002$  et permet de réaliser un étalonnage en fréquence des spectres RPE. Dans ce composé, qui peut servir d'échantillon standard pour la détermination quantitative de la densité de spins  $N_s$  d'un matériau, la concentration de radicaux libres est  $10^{17}$  centres paramagnétiques par milligrammes.

Le signal est généralement enregistré sous forme de dérivée première ou parfois de seconde dérivée d'absorption, la surface intégrale est proportionnelle au nombre de spins.

### D.8.2 Spectromètre utilisé

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre à bande X BRUKER AVANCE DSX. Le diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) est utilisé pour calibrer la cavité. Les paramètres d'enregistrement (gain et modulation d'amplitude) sont optimisés pour chaque échantillon. La modulation d'amplitude doit rester inférieure à 1/3 de la largeur du signal le plus fin. La fréquence du champ micro-onde est 9,649 GHz.

## D.9 Absorption des rayons X (EXAFS, XANES)

### D.9.1 Principe et montage

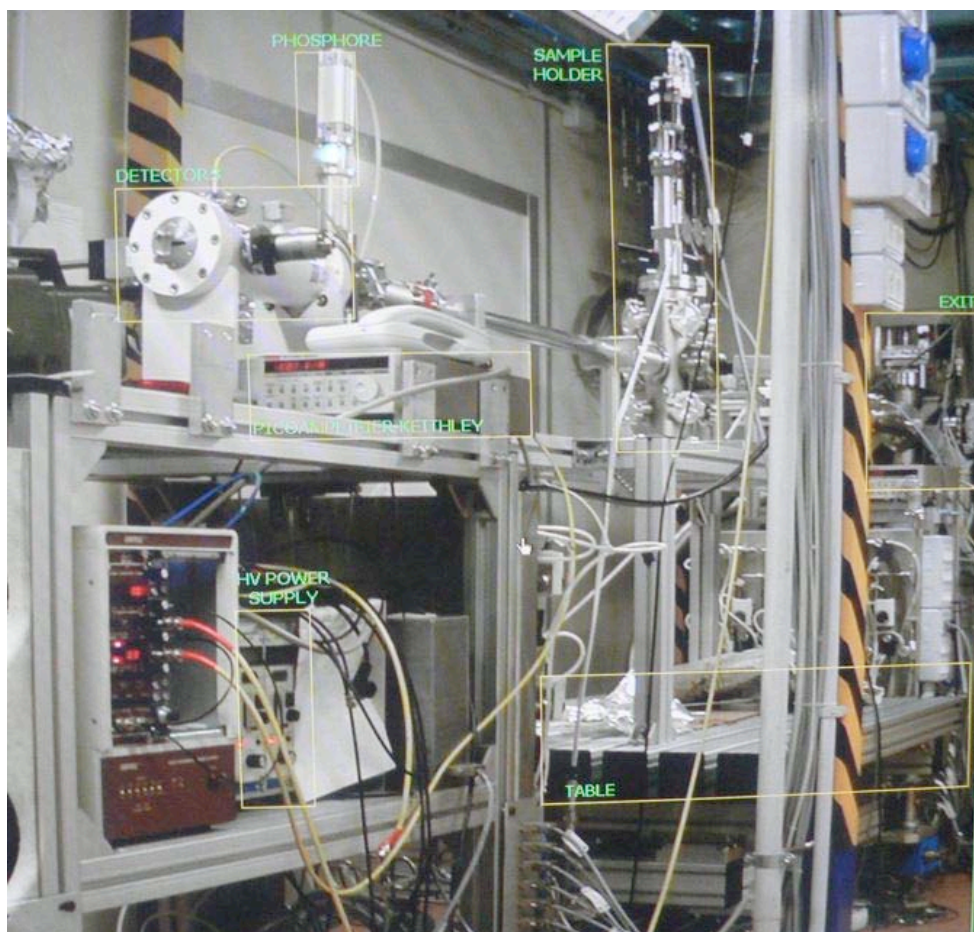
Un faisceau de rayons X est dirigé sur l'échantillon. Avant le seuil d'absorption, les photons ne peuvent pas exciter les électrons de la couche de l'atome considéré et par conséquent l'absorption est faible. Quand l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) est suffisante ( $h\nu >$  énergie de liaison de l'électron), l'ionisation des couches électroniques profondes (K ou L) de l'atome absorbeur peut se produire. Ceci se traduit donc par une augmentation brutale de l'absorption, définie comme le seuil d'absorption. Les photoélectrons résultants peuvent être rétrodiffusés par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Si l'atome absorbeur est isolé, l'absorption décroît tout de suite après le seuil. Dans le cas contraire, la variation de l'absorption se présente, après le seuil, sous forme d'une série d'oscillations d'amplitude décroissante. Celles-ci peuvent s'étendre jusqu'à quelques centaines d'eV après le seuil.

Le spectre d'absorption des rayons X se découpe donc en trois régions :

- Le pré-seuil : cette zone située avant le seuil informe sur la configuration électronique et la symétrie du site autour de l'atome absorbeur
- XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) : Cette zone, située entre le pré-seuil et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures), s'étend sur quelques dizaines d'eV au-delà du seuil d'absorption. On pourra en déduire la configuration électronique et la symétrie du site de l'atome absorbeur.
- EXAFS : Cette zone peut s'étendre jusqu'à quelques centaines d'eV après le seuil d'absorption. Elle donne des informations sur l'environnement local de l'atome absorbeur.

Les spectres enregistrés au seuil K de l'yttrium (17080 eV) et aux seuils  $L_{III}$  du terbium (7514 eV) et du cérium (5723 eV) pour les références et les échantillons ont été réalisés sur la ligne de lumière BL-11-1 du synchrotron italien Elettra situé à Trieste. L'anneau de ce synchrotron opère à 2/2.4 GeV sous un courant optimal de 300 mA. Les mesures ont été effectuées sous vide à basse température (sauf pour les films minces) en mode transmission en utilisant un monochromateur Si(111). Deux chambres

de ionisation remplies par un mélange d'azote, d'hydrogène et d'argon ont été mises en œuvre (voir figure 5-11). Pour chaque seuil, les spectres EXAFS ont été enregistrés caractérisés par un temps de comptage de 2s pour l'yttrium et de 3s pour le terbium et une résolution de 2 eV. Pour le XANES, les conditions d'enregistrement ont été les suivantes : temps de comptage de 1s pour l'yttrium et de 2s pour le terbium avec une résolution de 0,2 eV. Typiquement, trois ou quatre spectres ont été collectés pour chaque échantillon afin d'obtenir un rapport signal sur bruit important.



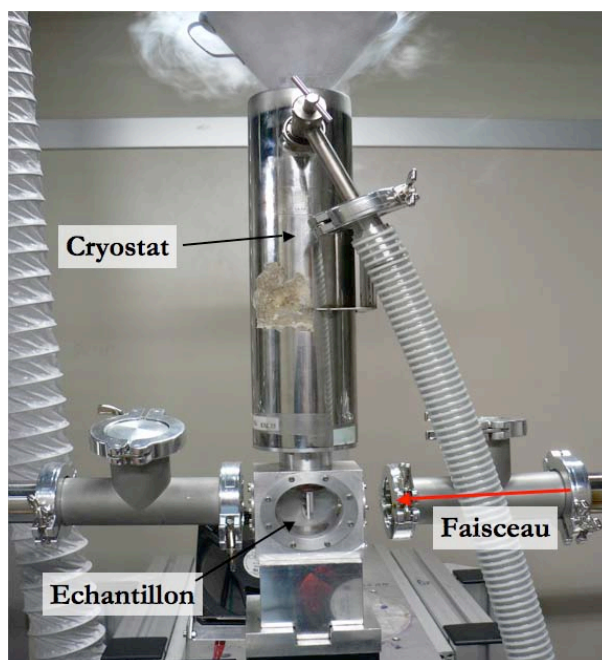
**Figure 5-11** : Montage utilisé pour les expériences d'absorption X

Pour les poudres, la quantité nécessaire d'échantillons a été pesée, broyée et diluée dans le nitrure de bore, puis mise sous forme de pastilles dont l'épaisseur a été choisie telle que le saut au seuil soit proche de 1. Pour les mesures, les pastilles ont été entourées d'adhésif Kapton® puis placées dans un cryostat refroidi à l'azote liquide (voir figure 5-12).

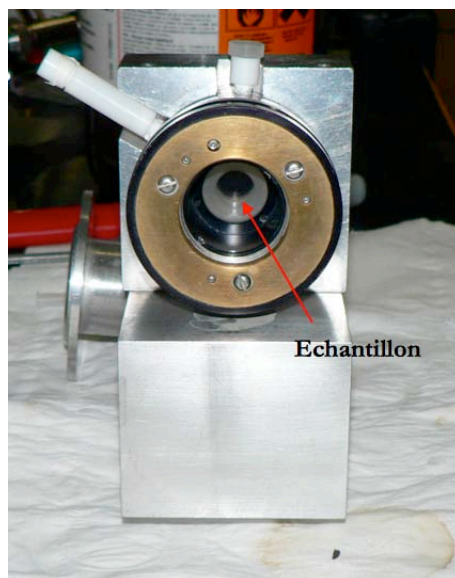
Les sols, quant à eux, ont été injectés dans une cellule appropriée constituée de fenêtres en Kapton®. Un cryostat a été utilisé pour refroidir l'ensemble. Le film élaboré par spray étudié a été



découpé en plusieurs morceaux puis ces morceaux ont été assemblés pour former un échantillon épais, afin de permettre la mesure d'un saut au seuil suffisamment important.



**Figure 5-12** : Photographie du porte-échantillon utilisé en EXAFS pour travailler à basse température



**Figure 5-13** : Cellule contenant les échantillons sols

### D.9.2 Formalisme de l'EXAFS et traitement du signal

Concernant le formalisme de l'EXAFS, les lecteurs intéressés sont invités à se reporter aux cours de M. Newville<sup>5</sup> et de L. Douillard<sup>6</sup>.

Les signaux XANES enregistrés ont été traités en utilisant les résultats obtenus sur les références Zr (pour l'yttrium) et Co (pour le terbium) afin de calibrer l'énergie.

Les spectres EXAFS ont été extraits et affinés à l'aide de logiciels différents mais reposant sur le formalisme décrit par Newville<sup>5</sup> ; les logiciels utilisés ont été Sixpack<sup>7</sup>, EXAFS pour le Mac<sup>8</sup> et Run Midnight. Nous allons nous attacher à décrire les étapes d'extaction et d'affinements pour le premier de ces logiciels, ces étapes étant similaires pour les autres.

Tout d'abord, les trois ou quatre spectres enregistrés sont moyennés. La transformation de l'énergie  $E$  en  $k$  est effectuée en déterminant l'énergie de seuil  $E_0$  au maximum du pic d'absorption (en utilisant la dérivée seconde du spectre précédent pour déterminer le point d'inflexion au seuil). Une fonction linéaire a été utilisée pour extrapoler le pré-seuil. Ensuite, l'absorption atomique  $\mu_0$  a été modélisée par une fonction polynomiale, la normalisation a été faite par la méthode Lengeler-Eisenberger. En définissant une fenêtre de Kaiser-Bessel appropriée, on obtient une transformée de Fourier (TF) du signal. D'autre part, les programmes ATOMS<sup>9</sup> et FEFF6<sup>10</sup> ont été utilisés pour générer ab initio les phases et amplitudes pour les chemins de diffusion simples et multiples des composés références (TAG et YAG).

Enfin, les ajustements EXAFS ont été réalisés en utilisant les affinements des moindres carrés de l'interface IFEFFIT<sup>11</sup>. Ces ajustements conduisent à la détermination des paramètres structuraux  $R$  (distance interatomique moyenne entre atomes absorbeur et rétrodiffuseur),  $N$  (nombre de coordination) et  $\sigma$  (facteur de Debye Waller) avec une précision de 1, 10 et 20% respectivement. La qualité de l'ajustement peut être évaluée à l'aide du facteur résiduel  $R_f$  qui doit être minimisé.

---

<sup>5</sup> cars9.uchicago.edu/xafs/xas\_fun/xas\_fundamentals.pdf

<sup>6</sup> [http://www-drecam.cea.fr/Phoceia/file.php?class=cours&file=/ldouillard/Spectrometrie\\_d\\_absorption\\_des\\_Rayons\\_X3.pdf](http://www-drecam.cea.fr/Phoceia/file.php?class=cours&file=/ldouillard/Spectrometrie_d_absorption_des_Rayons_X3.pdf)

<sup>7</sup> S.M. Webb, *Phys. Scr.* **115**, pp.1011-1014 (2005) « SIXpack: a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT »

<sup>8</sup> A. Michalowisc, *J. Phys. IV* **7**, pp.C2.235-C2.236 (1997) « EXAFS pour le MAC : A new version of an EXAFS Data analysis code for the Macintosh »

<sup>9</sup> B Ravel, *J. Synchrotron Rad.* **8**, pp.314-316 (2001) « ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist »

<sup>10</sup> A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr & S.D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, pp.7565-7576 (1998) « Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure »

<sup>11</sup> M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **8**, pp.322-324 (2001) « IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting »

### D.10 Spectroscopie des lignes noires (m-line)

Le principe de l'expérience m-line consiste à coupler un faisceau laser (He-Ne à 632 nm) d'intensité  $I_0$  dans un guide au moyen d'un prisme d'indice de réfraction  $n_p$ . Le couplage est fait par pression avec une vis micrométrique et en principe il doit limiter l'épaisseur d'air (la valeur inférieure à la longueur d'onde) entre le prisme et le guide. Le faisceau laser arrive sur la base du prisme sous l'angle d'incidence  $\theta$ . Lorsqu'on change l'angle d'incidence (en tournant l'ensemble prisme-échantillon), pour certaines valeurs de  $\theta$ , l'onde évanescente à la base du prisme, lorsqu'elle survient dans l'espace de gap d'air, peut exciter des modes correspondant aux constantes de propagation optiques et transférer l'énergie lumineuse du prisme dans le guide...Ainsi le couplage a lieu.

Alors qu'un faisceau parallèle ne peut exciter qu'un seul mode, un faisceau convergent donne lieu à l'excitation simultanée de tous les modes du guide. Ensuite l'intensité réfléchie  $I_r$  peut être récupérée sur un écran et des raies noires correspondantes au transfert d'énergie dans le guide sont mises en évidence. Elles témoignent de l'excitation des divers modes dans le guide. La mesure de l'angle d'incidence correspondant à une ligne noire permet de déterminer l'indice effectif de chaque mode (généralement:  $n_m = n_p \sin \theta$ ) par la relation qui repose sur la loi de Descartes,  $\sin(i) = n_p \sin(r)$  avec  $r = \theta - A_p$ .

$$n_m = n_p \cdot \sin \left[ A_p + \text{Arc} \sin \left( \frac{\sin(i)}{n_p} \right) \right]$$

où  $i$  c'est un angle d'incidence,  $n_p$  l'indice du prisme et  $A_p$  l'angle utile du prisme.

A partir de la relation précédente, nous calculons des indices effectifs pour des modes TM et TE. Une méthode peut être ensuite appliquée pour obtenir le profil d'indice de réfraction du guide.

### D.11 Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles permet d'étudier la structure et l'organisation de particules dispersées présentant un contraste de densité électronique avec le milieu dans lequel elles sont immergées, les échelles d'observation allant de quelques dizaines à quelques centaines d'Å.

Dans cette méthode, on s'intéresse à la diffusion élastique, c'est-à-dire sans changement de longueur d'onde entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. La diffusion élastique des rayons X est inversement proportionnelle à la masse au carré de l'élément diffusant. Par conséquent, au sein d'un échantillon placé sous faisceau X, seuls les électrons, vu leur faible masse, et non les noyaux des

atomes, vont diffuser. Tous les électrons (électrons de cœur et électrons périphériques) diffusent de façon équivalente.

Les expériences ont été menées sur la ligne SAXS du synchrotron brésilien LNLS<sup>12</sup>. La ligne de lumière était équipée avec un monochromateur Si(111) fournissant un faisceau monochromatique et horizontal. L'intensité diffusée a été mesurée à l'aide d'un détecteur linéaire à gaz, sensible en position.

## E Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence

### E.1 Dispositif expérimental avec laser YAG à colorants

Les spectres d'émission ont été enregistrés en utilisant comme source excitatrice un laser à colorant pompé par un laser YAG : Nd<sup>3+</sup> à impulsions (voir figure 5-14). La fluorescence est analysée à angle droit par rapport à l'excitation grâce à un monochromateur JOBIN-YVON HR 1000 équipé d'un réseau de 1200 traits par mm et de dispersion inverse de 8 Å par mm. Les photons sont détectés par la photocathode d'un photomultiplicateur (PM) HAMAMATSU R1104.



**Figure 5-14 :** Laser à colorant pompé par un laser YAG : Nd<sup>3+</sup> à impulsions

Un système d'échantillonnage du signal (BOXCAR PAR 162/164) (figure 5-15) permet de résoudre les spectres avec un délai inférieur à 500 ns après l'impulsion laser. Le signal électrique fourni par le PM est échantillonné puis traité à l'aide d'une carte d'acquisition HEITHLEY DAS-1600. La manipulation est automatisée et pilotée par un ordinateur qui permet d'une part de commander le balayage en longueur d'onde du laser à colorant et du monochromateur, et d'autre part de contrôler l'acquisition des données.

---

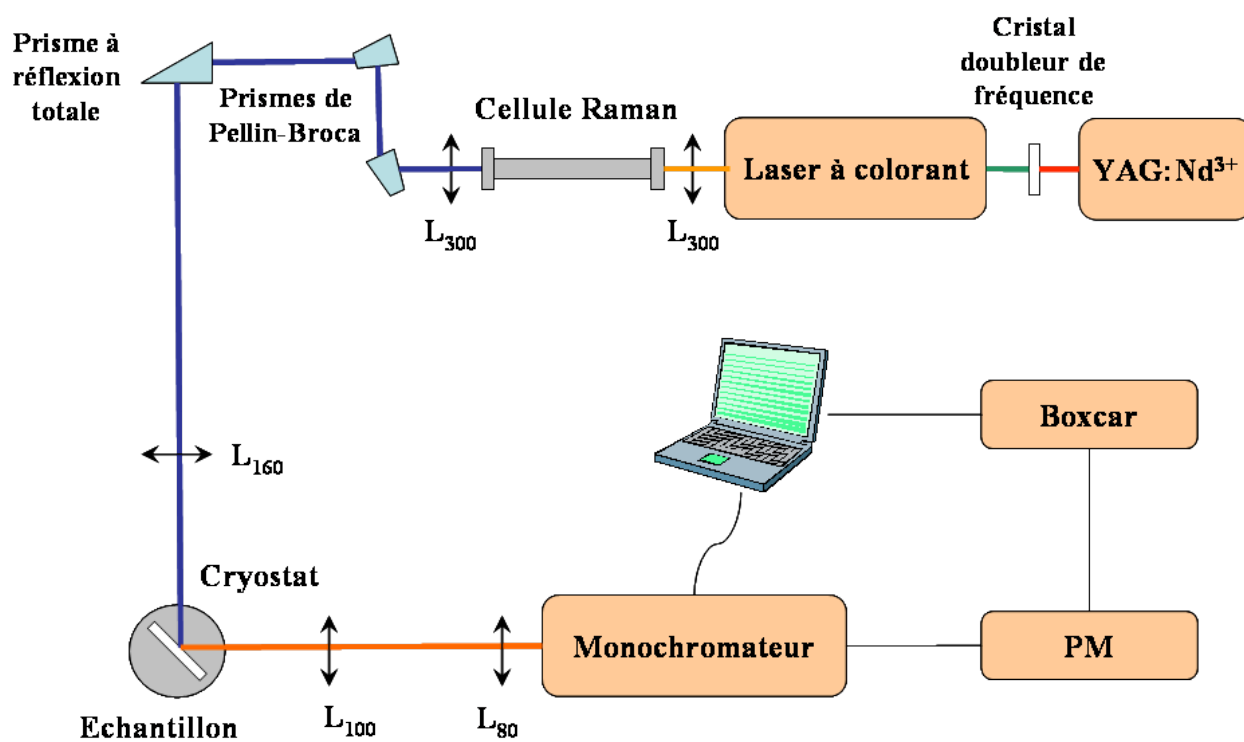
<sup>12</sup> G. Kellermann, F. Vicentin, E. Tamura, M. Rocha, H. Tolentino, A. Barbosa & coll., *J. Appl. Cryst.* **30**, pp.880-883 (1997)  
« The Small-Angle X-ray Scattering Beamline of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory »

Les spectres d'excitation ont été enregistrés avec le même dispositif expérimental en utilisant le laser à colorant ajustable, le colorant utilisé étant un mélange de Rhodamines 610 et 640.



**Figure 5-15 :** Système d'échantillonnage du signal (BOXCAR PAR 162/164)

Un schéma du dispositif expérimental est représenté à la figure 5-16.



**Figure 5-16 :** Dispositif expérimental de mesures de luminescence

## E.2 Dispositif incluant la lampe à mercure

Les spectres d'émission de la luminescence relatifs aux échantillons YAG:Tb, YAG:Ce et formulations voisines ont été enregistrés à l'aide d'un dispositif du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon (Université Claude Bernard).

## E.3 Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon

La source excitatrice est une lampe xénon de 400W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX 180 Jobin-Yvon équipé de deux réseaux 600 tr/mm et 1400 tr/mm. La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur un faisceau de fibres optiques relié à un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon équipé de trois réseaux (150 tr/mm, 1200 tr/mm et 2400 tr/mm) et d'une caméra CCD SYMPHONY 1024 × 256 pixels refroidie à l'azote liquide. L'ensemble du dispositif est donc adapté pour l'excitation entre 200 et 800 nm et pour la détection en émission entre 250 et 1000 nm. La résolution spectrale en excitation est de l'ordre de 0,1 nm et elle est de 0,01 nm en émission.

## E.4 Dispositifs permettant l'étude VUV

### E.4.1 Ligne Superlumi à Hasylab

Une partie des mesures réalisées dans le domaine du VUV ont été effectuées au synchrotron allemand DESY situé à Hambourg: la ligne de lumière utilisée a été la ligne Superlumi d'Hasylab<sup>13</sup>. Les spectres d'excitation, d'émission et les déclins de la fluorescence ont été enregistrés à température ambiante ou à 8K.

Les spectres d'émission ont été enregistrés dans la gamme de longueur d'onde 300-900 nm en utilisant un monochromateur-spectrographe SpectraPro-308 (Acton Research Corporation) équipé d'une caméra CCD (Princeton Instruments) refroidie à l'azote liquide en guise de détecteur. Pour les spectres d'excitation, la luminescence a été détectée par un photomultiplicateur HAMAMATSU R6358P PMT sur une gamme de longueur d'onde 200-800 nm. Les spectres d'excitation ont été enregistrés à l'aide d'un monochromateur inclus dans un montage McPherson 15° (résolution de 3,2 Å).

---

<sup>13</sup> G. Zimmerer, *Nucl. Instr. and Meth. A* **308**, 178 (1991) « Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB »

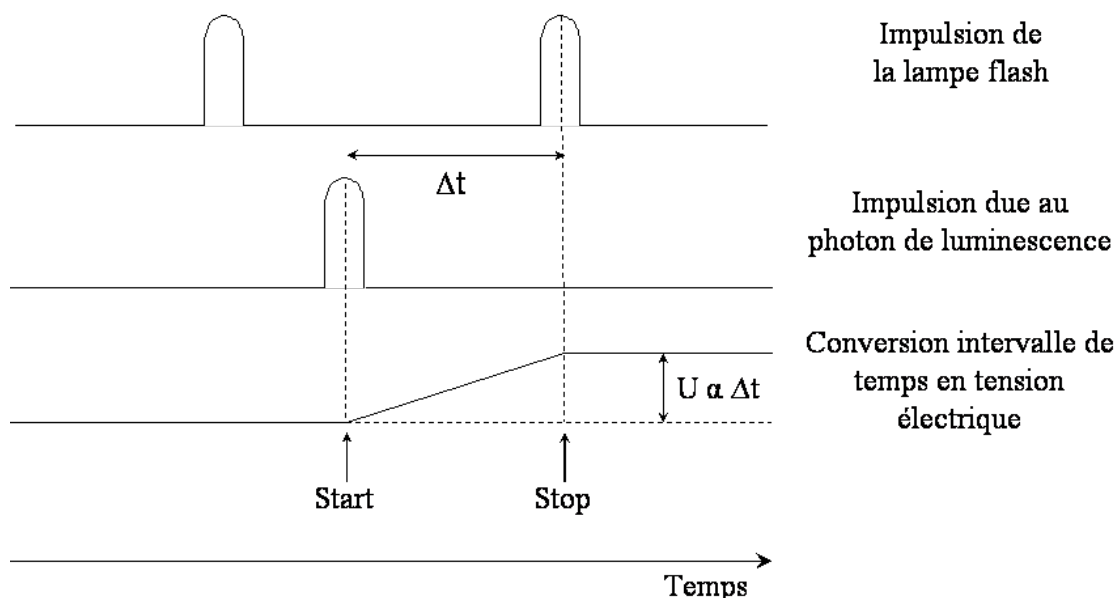
### E.4.2 Dispositif du CPAT

Les spectres d'émission sous excitation à 147 nm ont été enregistrés au Centre de Physique des Plasmas de Toulouse (CPAT)<sup>14</sup>. L'excitation à 147 nm a été fournie par une décharge Xe basse pression (5 torr, 2MHz, 400V). Un vide convenable ( $10^{-6}$  torr) a été produit grâce à une pompe turbomoléculaire. Une fois que les échantillons ont été placés dans la chambre, celle-ci est mise sous vide puis remplie de xénon. La réponse optique obtenue est détectée à l'aide d'un spectromètre Avantes SD2000. La résolution est de l'ordre de 0,5 nm et les spectres sont corrigés de l'émission de la décharge du xénon.

Pour les mesures de durées de vie, la décharge est arrêtée avant de mesurer la réponse de l'échantillon à l'aide d'une photodiode (OSD15-E). Les corrections des mesures de déclin ont été faites en soustrayant le signal obtenu pour le "blanc" ( $\text{BaSO}_4$ ).

### E.5 Dispositif pour les mesures de déclin du cérium (lampe flash)

La source excitatrice est une lampe flash fonctionnant à une fréquence de 20kHz. La méthode utilisée pour mesurer le déclin est dite « Start-Stop » ou du photon unique (cf. figure 5-17). C'est la méthode la plus utilisée pour la mesure de déclins rapides (quelques nanosecondes).



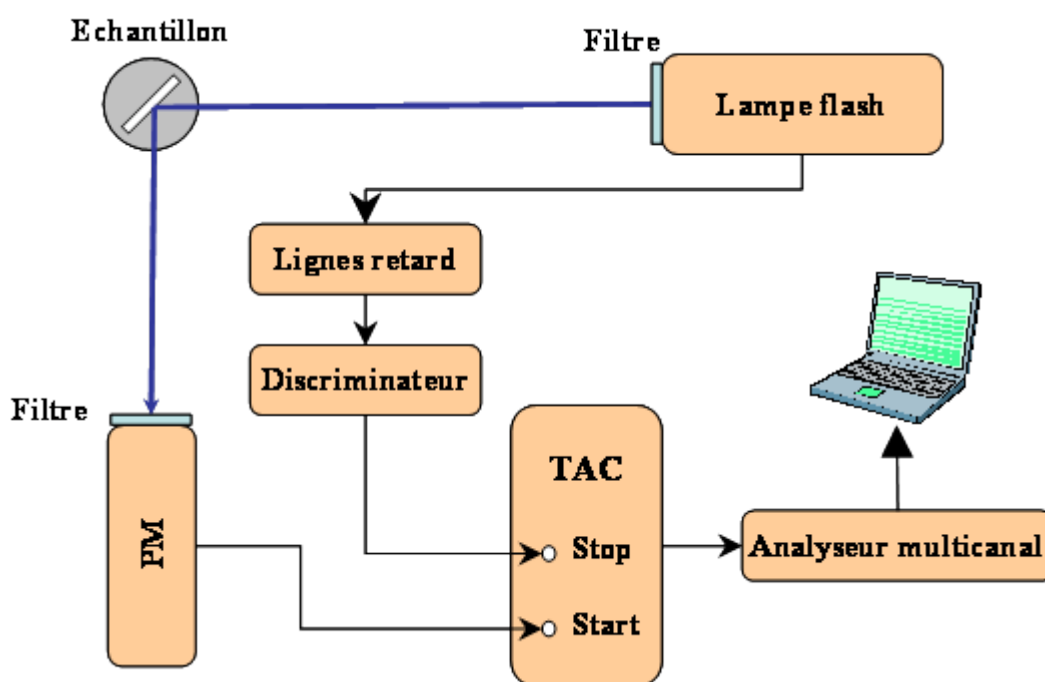
**Figure 5-17** : Schéma de principe de la méthode « Start-Stop »

<sup>14</sup> B. Caillier, Ph. Guillot, J. Galy, R. Mauricot, J. Dexpert-Ghys & N. Joffin, *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on Gas Discharges and their Applications GD2004 Toulouse*, France, Septembre 2004, **D204**, pp.493-497 (2004).

Le START est obtenu dès qu'un photon est détecté par le tube photomultiplicateur, le STOP est déclenché par le paquet de photons excitateur précédent retardé. L'intervalle de temps entre le START et le STOP est converti en une tension électrique par le convertisseur Temps - Amplitude (CAT). Ce signal est envoyé sur un analyseur multicanal. Ainsi, on obtient l'inverse du déclin.

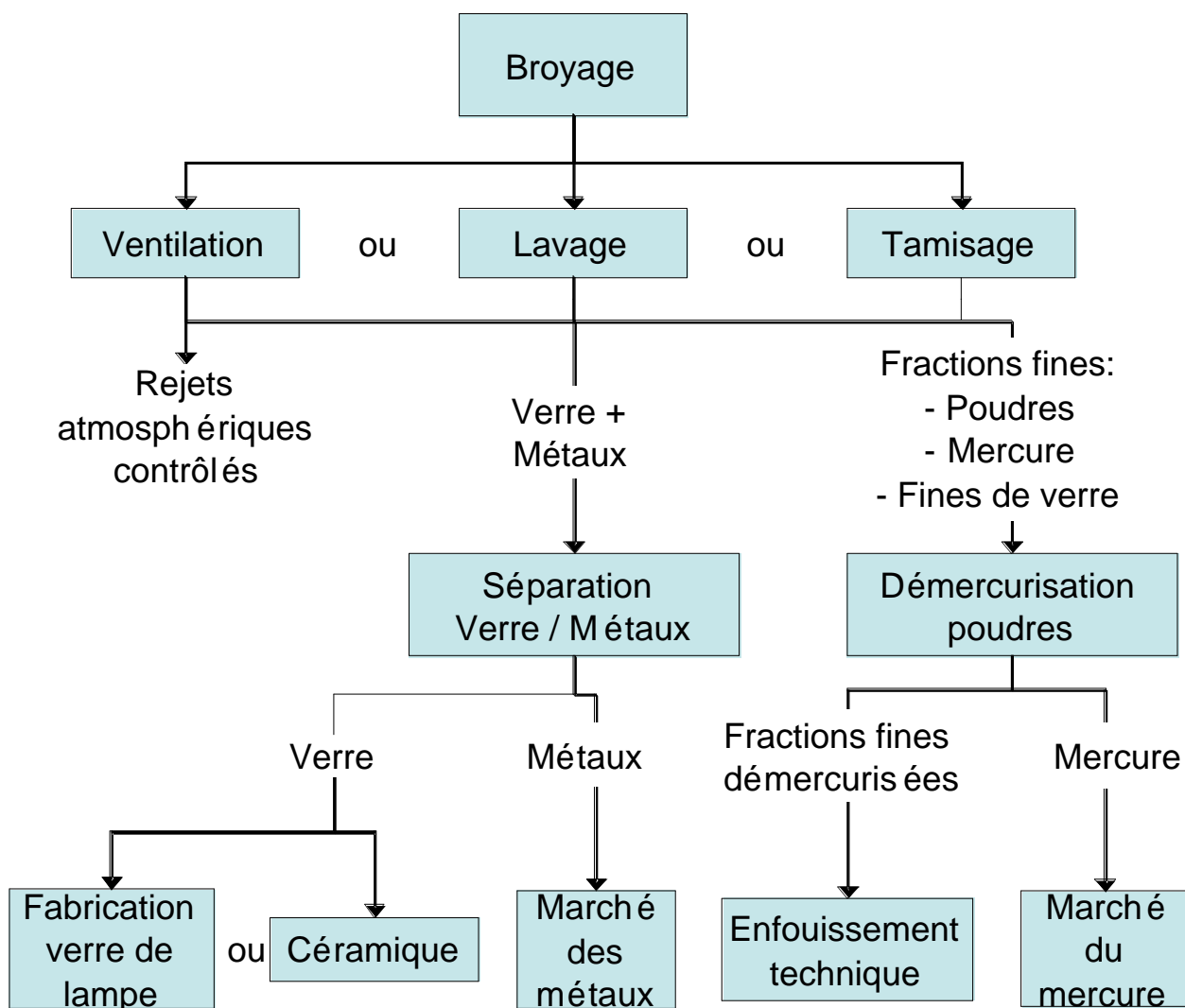
Pour détecter le photon d'émission, on a utilisé un photomultiplicateur Philips 2020Q rapide fonctionnant à une tension de 2000V.

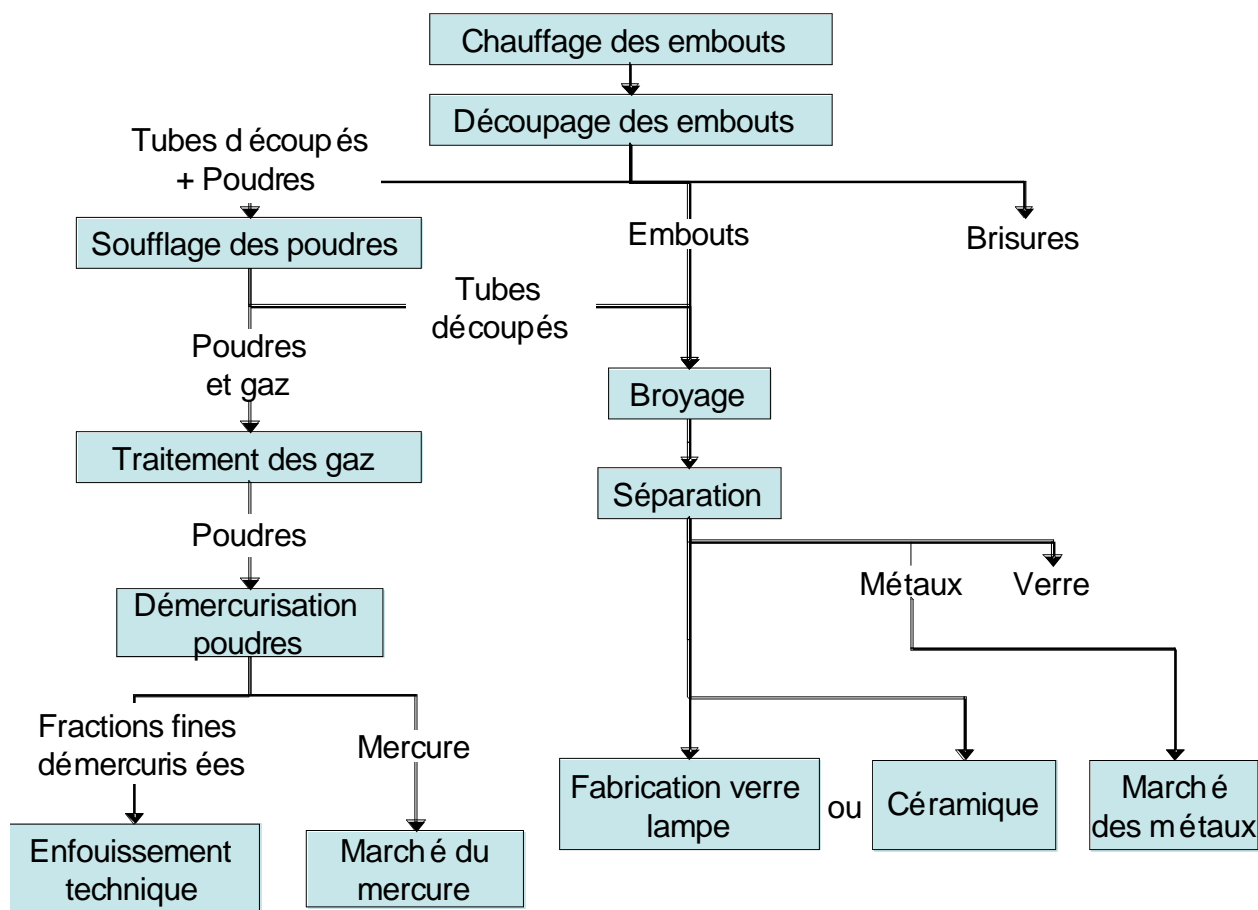
Le dispositif expérimental est présenté à la figure 5-18.



**Figure 5-18 :** Dispositif expérimental pour les mesures de déclin des matériaux dopés par des ions  $\text{Ce}^{3+}$



**F Schémas de traitement des déchets contenant du mercure****Figure 5-19** : Description schématique de la technique de broyage



**Figure 5-20 :** Description schématique de la technique de « séparation des extrémités - air pulsé »

# Résumé

Des aluminates de formulation  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$  ou  $\text{Gd}$ ) purs ou dopés par les ions  $\text{Tb}^{3+}$  et/ou  $\text{Ce}^{3+}$  ont été synthétisés sous forme de poudres et de films minces à partir de précurseurs alcoxydes grâce au procédé sol-gel.

Les études réalisées par DRX, spectroscopies IR et Raman ont montré que ces phases sont obtenues pures dès  $800^\circ\text{C}$  contre  $1500^\circ\text{C}$  par les voies de céramisation classiques.

Les analyses EXAFS, SAXS et RMN  $^{27}\text{Al}$  menées sur les sols, xérogels et poudres cristallisées ont mis en évidence une organisation structurale plus précoce de la matrice aluminate en présence de l'acétylacétone, utilisé comme agent chélatant.

Les propriétés optiques des différents échantillons ont été étudiées : les taux optimaux d'ions dopants ont été déterminés sous excitations VUV, UV et bleue.

L'ensemble de ce travail montre clairement les potentialités d'applications de ces matériaux dans une nouvelle génération de lampes propres à excitation plasma ou basées sur la technologie des DELs.

Mots-clés : aluminates, terbium, cérium, sol-gel, chimie des alcoxydes, acétylacétone, organisation structurale, photoluminescence.

# Abstract

Pure and  $\text{Tb}^{3+}$  and/or  $\text{Ce}^{3+}$ -activated aluminum garnets  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$  or  $\text{Gd}$ ) have been synthesized by the sol-gel process from alkoxide precursors. Both powders and thin films have been elaborated.

Structural studies (XRD, IR and Raman spectroscopies) have revealed  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystallizes from  $800^\circ\text{C}$  which is a much lower crystallization temperature than that required by the solid-state reaction ( $1500^\circ\text{C}$ ).

Sols, xerogels and crystallized powders have been analysed by XRD, XAS, SAXS or  $^{27}\text{Al}$  NMR. These studies have pointed out an earlier structural organization of the garnet matrices when acetylaceton, used as a chelating agent, had been added.

Optical properties of the different kinds of samples have also been investigated : optimal doping rates of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  upon VUV, UV or blue excitations have been determined.

This work undoubtedly demonstrates the application potentialities of these materials in a new generation of free-mercury lamps, using a Xe-Ne plasma or a LED as excitation sources.

Keywords: aluminates, terbium, cerium, sol-gel, alkoxides chemistry, acetylaceton, structural organization, photoluminescence.